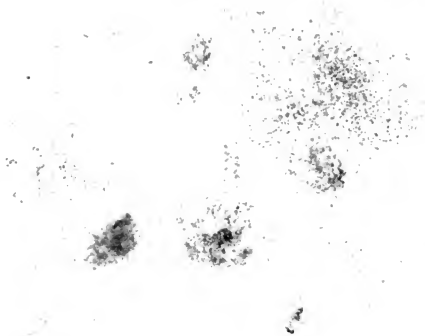
Chem. 239 K

Neubauer, C.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

ANALYSE DES HARNS.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN

ANALYSE DES HARNS.

Enthaltend

die Lehre von den Eigenschaften und dem Verhalten der im Harn vorkommenden Bestandtheile zu Reagentien und unter dem Microscop,

sowie

Anleitung zur qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung des normalen wie abnormen Harns.

ZUM GEBRAUCH

FÜR

MEDICINER UND PHARMACEUTEN

BEARBEITET VON

CARL NEUBAUER,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

MIT 3 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND 20 HOLZSCHNITTEN.

BEVORWORTET VON

Professor Dr. R. FRESENIUS.

WIESBADEN:

VERLAG VON KREIDEL & NIEDNER.

1854.

Digitized by Google

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Vorwort.

Herr *C. Neubauer*, Assistent an meinem Laboratorium dahier, hat — aufgefordert von einer Anzahl hiesiger Aerzte — denselben eine Reihe von Vorlesungen über die Analyse des Urins gehalten, welche in der neuern Zeit eine so wesentliche Umgestaltung erlitten und eine stets wachsende Bedeutung gewonnen hat.

Diese Vorlesungen gaben die erste Veranlassung zu dem vorliegenden Werkchen. Da Herr *Neubauer* dasselbe mit grossem Fleisse und auf Grundlage der neuesten Forschungen bearbeitet und fast alle aufgenommenen Methoden selbst geprüft hat, so wird es sowohl den Aerzten als auch den sie unterstützenden Pharmaceuten und Chemikern ein zuverlässiger Leitfaden bei Urinuntersuchungen und somit, wie ich glaube, eine recht willkommene Gabe sein.

Die Verleger haben bei der Ausstattung weder Kosten noch Mühe gescheut; alle Apparate sind durch schöne

Digitized by Google

Holzschnitte veranschaulicht und die microscopischen Gestalten der wesentlichsten normalen und abnormen Harnbestandtheile auf wirklich ausgezeichneten Tafeln dargestellt, so dass sich das Werkchen auch in dieser Beziehung aufs Beste empfiehlt.

Wiesbaden, den 5. April 1854.

Prof. Dr. *R. Fresenius.*

Digitized by Google

Vorrede.

In dem vorliegenden Werkchen habe ich versucht, die verschiedenen Bestimmungsmethoden, womit besonders in der letzten Zeit die zoochemische Analyse bereichert worden ist, und die zum grössten Theil noch in den verschiedenen Zeitschriften und Lehrbüchern der Chemie, Medicin etc. zerstreut liegen, zusammenzustellen und zu einem Ganzen zu vereinigen, nach dem man arbeiten kann.

Da aber einer quantitativen Analyse zuvor eine qualitative Untersuchung vorangehen muss, die vor Allem eine Kenntniss des chemischen Verhaltens der einzelnen Körper, sowie der Methoden, die zu ihrer Auffindung dienen, verlangt, so mussten dem Abschnitte, der die Gewichtsbestimmungen behandelt, diese Haltpuncte der qualitativen Analyse vorausgeschickt werden. — Es ist dieses in dem ersten Theile des Werkchens geschehen.

Da ich bei der Ausarbeitung des Schriftchens nicht allein den Chemiker und Pharmaceuten, sondern auch besonders den practischen Arzt im Auge hatte, so konnte ich von den verschiedenen Bestimmungsmethoden nur die wählen, welche

Digitized by Google

möglichst schnell, ohne Anwendung complicirter Apparate, sicher zum Ziele führen. — Leider sind wir noch nicht für alle Harnbestandtheile im Besitz solcher Methoden und müssen deshalb zur Gewichtsbestimmung mancher doch noch complicirtere Wege einschlagen. — Ich habe versucht, durch möglichst genaue Beschreibung aller vorkommenden Operationen und Apparate, sowie auch durch beigesetzte Holzschnitte, sämmtliche Methoden auch dem in chemischen Arbeiten weniger Geübten leichter zugänglich zu machen. Von der Zweckmässigkeit und Genauigkeit der aufgenommenen habe ich mich durch Prüfung und Anwendung meistens selbst überzeugt.

Was endlich die microscopischen Untersuchungen betrifft, so werden diese sicherlich durch die beigegebenen Abbildungen wesentlich erleichtert. Meine Bitte an den Herrn Verleger des *Funke*'schen Atlas der physiologischen Chemie, die betreffenden Objecte für mein Werkchen copiren zu dürfen, hatte derselbe die grosse Freundlichkeit zu erfüllen, wofür ich hier meinen herzlichsten Dank abstatte.

Ausser den im Text selbst citirten Schriften sind mir hauptsächlich die Werke von *Lehmann*, *v. Gorup-Besanez*, *Schlossberger*, *Loewig* etc. treue Führer gewesen.

Und so übergebe ich mein Werkchen mit der Bitte, das noch Mangelhafte desselben milde beurtheilen zu wollen. — Sollte ich durch diese erste Arbeit etwas dazu beitragen, die Analyse des Harns Mehreren zugänglich zu machen, so liegt darin für mich der schönste Lohn.

Wiesbaden, im März 1854.

C. Neubauer.

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Erste Abtheilung.

Physicalischer und chemischer Character des normalen Harns. § 1. 3

Normale Harnbestandtheile.

Harnstoff. § 2. 5

Harnsäure. § 3. 8

Hippursäure. § 4. 11

Harnfarbstoff. § 5. 14

Kreatinin. § 6. 17

Kreatin. § 7. 18

Abnorme Harnbestandtheile.

Albumin. § 8. (Anhang.) 20

Harnzucker. § 9. 24

Gallenstoffe. § 10. 28

1. Gallenfarbstoff. § 10. 29

2. Gallensäuren. § 11. 31

Milchsäure. § 12. 34

Fette. § 13. 36

Unorganische Bestandtheile.

Chlornatrium. § 14. 39

Schwefelsaure Salze. § 15. 41

Saures phosphorsaures Natron. § 16. 42

Phosphorsaurer Kalk und Magnesia. § 17. 44

Eisen. § 18. 45

Ammoniaksalze. § 19. 45

Schwefelwasserstoff. § 20. 46

Zufällige Bestandtheile. § 21. 46

Harnsedimente.

Allgemeines. § 22. 49

1. Nichtorganisirte Sedimente.

Harnsäure. § 23. 52

Harnsaure Salze. § 24. 52

Oxalsaurer Kalk. § 25. 54

Erdphosphate. § 26. 56

Cystin. § 27. 57

2. Organisirte Sedimente.

Schleim. § 28. 59

Blut. § 29. 60

Eiter. § 30. 62

Harncylinder. § 31. 63

Spermatozoiden. § 32. 64

Anhang. § 33. 64

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Seite
Gewichtsbestimmungen. § 34. 65
I. Allgemeine Bestimmungen.
Bestimmung der Harnmenge. § 35. 65
Specifisches Gewicht. § 36. 67
Bestimmung des Wassers und der Gesammtmenge der aufgelösten Körper. § 37. 69
Bestimmung der feuerbeständigen Salze. § 38. 71
Bestimmung des Farbestoffs. § 39. 73
II. Bestimmungen der einzelnen Körper.
Die Titrirmethode. § 40. 75
I. Apparate. § 41. 76
II. Ausführung. § 42. 79
Chlorbestimmung (Kochsalz). § 43. 80
(Anhang.) Quecksilberbestimmung. § 44. 83
Harnstoffbestimmung. § 45. 86
Phosphorsäure. § 46. 92
Bestimmung des Säuregrades. § 47. 95
Schwefelsäure. § 48. 97
a. durch Titrirung.
b. durch Wägung.
Zuckerbestimmung. § 49. 99
a. durch Titrirung.
b. durch Gährung.
Jodbestimmung. § 50. 102
Eisenbestimmung. § 51. 105
Harnsäure. § 52. 107
a. Fällung mit Salzsäure.
b. Im Harnrückstand.
Albumin. § 53. 109
Kalk und Magnesia. § 54. 110
Kali und Ammoniak. § 55. 112
A. Ammoniak.
1) Methode von *Boussingault*.
2) „ „ *Schlösing*.
3) „ durch Platinchlorid.
B. Kali.
Bestimmung des Fettes. § 56. 116
Bestimmung der Kohlensäure. § 57. 117

Dritte Abtheilung.

Systematischer Gang der qualitativen und quantitativen Harnanalyse.

I. Qualitative Untersuchung. § 58. 118
A. Gang zur Erkennung der aufgelösten Körper. § 59. 118
B. Erkennung der Sedimente unter dem Microscop. § 60. 123
II. Quantitative Untersuchung. § 61. 125
III. Practische Anleitung zur approximativen Schätzung. § 62. 129
Nachtrag. Kalk und Magnesia. 133
Erklärung der Abbildungen. 135

Digitized by Google

Einleitung.

Mit der schnellen Entwickelung der Chemie in den letzten Decennien ist auch ihre Rückwirkung auf andere Doctrinen und Gewerbe nicht ausgeblieben. — Wo finden wir jetzt einen rationellen Fabrikanten oder Landwirth, der nicht, durchdrungen von der Wichtigkeit derselben, Chemie mit Eifer betreibt? Wer kann es bezweifeln, welche wichtigen Dienste sie der gesammten Heilkunde geleistet hat und noch leisten wird? Physiologie und Pathologie, sie verdanken einen grossen Theil ihres Emporblühens der Entwickelung dieser jungen Wissenschaft.

Wie einfach haben sich die Processe der Respiration und Ernährung gestaltet, nachdem die Chemie mit Wage und Gewicht den Stoffwechsel bestimmte. Das eifrige Studium dieses letzteren ist es, dessen Bedeutung die Physiologen und Mediciner lange eingesehen haben; sie selbst legen Hand an, um sich Rechenschaft zu geben über die schnellere oder langsamere Umsetzung der Gebilde.

Die zoochemische Analyse, sie musste durch den regen Eifer so Vieler emporblühen und einer schnellen Entwickelung entgegengehen. Sie lehrte bald, dass besonders der Harn das Magazin der Zersetzungsproducte thierischer Gebilde ist, und dass dessen Studium bündige Aufschlüsse über die vegetativen Processe im kranken, wie im gesunden Körper verspricht.

Mit grossem Fleiss ist daher seit dem ersten Entstehen der zoochemischen Analyse gerade dieses Secret bearbeitet. Eine Menge Körper wurden hier entdeckt, eine Menge Erscheinungen wurden beobachtet, die Rückschlüsse thun liessen auf die Verrichtungen des Organismus.

Leider aber war bis auf kurze Zeit der Weg den Aerzten noch immer schwer zugänglich, und die Analyse des Harns eine sehr zeitraubende und umständliche Arbeit. Wie anders hat sich dieses in der Neuzeit gestaltet; ausgerüstet mit den einfachsten und genauesten Methoden ist es jetzt den Medicinern möglich, in kurzer Zeit einen Harn am Krankenbette zu prüfen, sei es zur Entdeckung einzelner gänzlich abnormer Bestandtheile, sei es

Digitized by Google

zur Bestimmung der Quantität mehrerer im Harn vorkommender Stoffe. Gesellt sich hierzu noch ein rationeller Gebrauch des Microscops, so sind alle Bedingungen gegeben, wodurch es gelingen wird, einen sicheren Schluss aus der Constitution des Harns auf die Veränderungen im Organismus zu machen.

In dem Folgenden werde ich zuerst eine Beleuchtung des normalen Harns im gesunden Zustande geben, und zugleich auf die eigenthümlichen Veränderungen aufmerksam machen, die derselbe durch die saure und alkalische Gährung erleidet. Es schliesst sich an diese erste Abtheilung das chemische Verhalten sämmtlicher im Harn vorkommender normaler wie abnormer, organischer wie unorganischer Bestandtheile, wobei ich auch besonders auf die Erscheinungen der einzelnen unter dem Microscop Rücksicht nehmen werde.

Der zweite Abschnitt behandelt ausschliesslich die verschiedenen Methoden der Gewichtsbestimmung mit ausführlicher Angabe der dabei nöthigen Cautelen, Manipulationen und etwaiger Modificationen. Der dritte dagegen enthält eine practische Anleitung zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Harns und seiner Sedimente, wie dieselbe sich nach dem jetzigen Standpuncte der Chemie gestaltet hat.

Eine klare Uebersicht des ganzen Inhaltes liefert das folgende Schema:

I. Abtheilung.
   1. Physicalischer und chemischer Character des normalen Harns.
   2. Normale Bestandtheile.
   3. Abnorme Bestandtheile.
   4. Unorganische Stoffe.
   5. Zufällige Bestandtheile.
   6. Sedimente.

II. Abtheilung.
   Gewichtsbestimmung der verschiedenen organischen und unorganischen Bestandtheile.

III. Abtheilung.
   1. Practische Anleitung zur qualitativen Analyse.
   2. Erkennung der Sedimente unter dem Microscop.
   3. Practische Anleitung zur quantitativen Analyse.
   4. Practische Anleitung zur approximativen Schätzung der Menge.

Digitized by Google

Erste Abtheilung.

Physicalischer und chemischer Character des normalen Harns.

§ 1.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass der Harn, physiologisch betrachtet, ein eigenthümliches Secret des Organismus, und zwar besonders dazu bestimmter Organe, der Nieren, ist. Wir finden in ihm die durch die Umsetzung der Gebilde für den Thierkörper untauglich gewordenen Elemente und zwar als auflösliche, stickstoffhaltige und salzartige Verbindungen. So tritt er uns als eine sehr complexe Flüssigkeit entgegen, deren Zusammensetzung, je nach den verschiedenen Thierklassen, eine andere ist.

Einen nicht zu bezweifelnden Einfluss übt die Nahrung auf die Constitution des Harns aus, was sich besonders bei den Carni- und Herbivoren deutlich herausstellt. Ganz abweichend von dem Harn dieser ist jedoch der der Vögel und Amphibien, woraus sich wieder folgern lässt, dass auch der Organisation der Thiere ein entschiedener Einfluss auf den Harn eingeräumt werden muss.

Der normale Harn des Menschen zeigt im Allgemeinen mehr Aehnlichkeit mit dem der Carnivoren. Frisch gelassen erscheint er klar, von hell bernsteingelber Farbe, bitter salzigem Geschmack und eigenthümlich aromatischem Geruch. *Städeler* hat durch eine grössere Arbeit zuerst einiges Licht über die Riechstoffe verbreitet. Durch Destillation grösserer Mengen von Harn ist es ihm gelungen, eine Reihe eigenthümlicher flüchtiger Säuren als Ursache des Geruchs zu erkennen; so hat er mit Sicherheit Phenylsäure, Taurylsäure, Damalur- und Damolsäure in dem Destillat gefunden. *(Annalen d. Chemie u. Pharmac. 1851.)*

Das spec. Gewicht steigt im normalen Zustande nicht über 1,03, und hat der frische Harn in den meisten Fällen eine entschieden saure Reaction. Ueber die Ursache dieser letzteren ist sehr viel gestritten, bis endlich *Liebig*

Digitized by Google

den Beweis lieferte, dass dieselbe hauptsächlich von sauren phosphorsauren Salzen herrühre. *(Annal. d. Chemie u. Pharm. 1844. Band 50.)* Nach Versuchen von *Lehmann* ist es jedoch in vielen Fällen nicht zu bezweifeln, dass auch freie Hippursäure und Milchsäure sich im Harn finden, die dann natürlich mit zur sauren Reaction beitragen. In einem verschlossenen Glase, gegen den Zutritt der Luft geschützt, lässt sich der Harn längere Zeit ohne eigentliche Zersetzung aufbewahren. Lassen wir jedoch der Luft freien Zutritt, so erleidet er eigenthümliche, nicht unwichtige Zersetzungen, die wir jetzt einmal näher betrachten wollen.

Ueberlassen wir frischen Harn in einem nicht verschlossenen Gefässe sich selbst, so bemerken wir in den meisten Fällen alsobald die Bildung leichter Schleimwölkchen, die sich nach und nach zu Boden senken. Oft aber auch können wir mit Leichtigkeit die Ausscheidung eines Sediments von harnsaurem Natron sehen. Bei längerem Stehen jedoch, besonders bei mittlerer Temperatur, wird die saure Reaction stärker, und es scheiden sich an den Wänden des Glases und am Boden deutliche, meistens gefärbte Krystalle von Harnsäure aus. In diesem Zustande steigender Säuerung bleibt er meistens einige Tage, aber auch zwei bis drei Wochen; endlich aber sehen wir plötzlich die Säure abnehmen, bis sie zuletzt ganz verschwindet. Der Harn verliert an Farbe, wird heller, bedeckt sich mit einer weisslichen irisirenden Haut und nimmt nach und nach alkalische Reaction an, welche sich schon durch einen widerlichen ammoniakalischen Geruch zu erkennen giebt. Jetzt sehen wir auch die Krystalle der Harnsäure verschwinden, und beobachten das Entstehen weisser Körnchen und farbloser, stark lichtbrechender, prismatischer Krystalle.

Diese Erscheinungen umfassen wir mit dem Namen der sauren und alkalischen Harngährung.

Scheerer hat uns interessante Aufschlüsse über diese Zersetzung geliefert, die der Hauptsache nach folgende sind. Als erste Ursache der sauren Gährung glaubt er den Blasenschleim des Harns betrachten zu müssen. Er sieht denselben als Ferment an, das den extractiven Harnfarbstoff zu einer Umsetzung nöthigt; dieser zerfällt dadurch in Milchsäure und auch wohl Essigsäure, wodurch die Zunahme an freier Säure verursacht wird. Durch die Entstehung dieser starken Säuren werden nun natürlich die leicht zersetzbaren harnsauren Salze unter Abscheidung von Harnsäure zerlegt, die sich in wohl ausgebildeten Krystallen alsdann absetzt. Fast immer finden wir jedoch unter diesem harnsauren Sediment auch Krystalle von oxalsaurem Kalk, über deren Entstehung ich jedoch erst bei den Sedimenten ausführlicher sprechen werde.

Hat die freie Säure sich endlich nach Verlauf kürzerer oder längerer Zeit verloren, so beginnt die zweite Periode der Harngährung, die alkalische. Der Harnstoff hat jetzt eine Zersetzung erlitten und ist in kohlensaures Ammoniak übergegangen; sogleich verschwinden die ausgeschiedenen Krystalle von Harnsäure, und weissliche Körnchen von harnsaurem

Digitized by Google

Ammoniak treten dafür an die Stelle. Zu gleicher Zeit verbindet sich jedoch auch ein Theil des Ammoniaks mit der im Harn vorhandenen phosphorsauren Magnesia, und ausgezeichnet schöne Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde scheiden sich in grosser Menge aus. Diese eigenthümliche Zersetzung steht mit der Bildung der Sedimente in innigem Zusammenhang und werde ich bei diesen darauf zurückkommen.

Als die wichtigsten organischen und unorganischen Bestandtheile des normalen Harns haben sich nun folgende herausgestellt: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Harnfarbstoff; dazu gesellt sich ein Gehalt an Schleim, Kreatin und Kreatinin. Unter den unorganischen finden wir besonders phosphorsaure und schwefelsaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden, Chlornatrium und geringe Mengen von Eisen und Kieselsäure.

Wir wollen die einzelnen, und zuerst die organischen, jetzt näher betrachten.

Normale Harnbestandtheile.

§ 2.

Harnstoff.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	20,000
	Wasserstoff	6,666
	Stickstoff	46,667
	Sauerstoff	26,667
		100,000

Formel: $C^2 H^4 N^2 O^2$.

A. *Vorkommen.* Der Harnstoff ist jedenfalls das hauptsächlichste Zersetzungsproduct thierischer Gebilde und macht daher den Hauptbestandtheil des Harns aus. Ausserdem findet sich derselbe jedoch auch normal und abnormal im Blute, worin er besonders bei Nieren-Affectionen bedeutend vermehrt ist. Es ist gelungen, denselben aus cyansaurem Ammoniak, mit dem er dieselbe Elementarzusammensetzung hat, künstlich darzustellen. Ferner tritt er uns als Zersetzungsproduct vieler organischer Körper, als Harnsäure, Kreatin etc. entgegen. Die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffs ist sehr variabel und nach *Lehmann* ausserordentlich abhängig von der Nahrung. Derselbe fand bei rein animalischer Kost die Menge um $^2/_5$ in 24 Stunden vermehrt. Als Durchschnitt lässt sich wohl bei gemischter Nahrung 32 bis 36 Gramm in 24 Stunden annehmen.

B. *Microscopisches Verhalten.* Scheidet sich der reine Harnstoff aus einer concentrirten Lösung schnell aus, so erscheint er unter dem Microscop in Form weisser seidenglänzender Nadeln. Lassen wir jedoch die

Digitized by Google

Krystallisation aus verdünnten Lösungen langsam erfolgen, so bildet er weisse, fast durchsichtige, schön seidenglänzende, gestreifte, vierseitige Säulen, deren Enden durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen sind. *Funke, Taf. II, Fig. 4.* (Da wir den ausgezeichneten Atlas der physiologischen Chemie von *Funke* besitzen, so begnüge ich mich damit, bei den microscopischen Formen immer auf diesen zu verweisen.)

C. *Chemisches Verhalten.* Der Harnstoff besitzt einen bitterlich kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Seine Krystalle enthalten kein Wasser, sind luftbeständig und lösen sich mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol auf. Die Lösungen sind neutral. In Aether ist er dagegen so gut wie unlöslich.

1. Erhitzt man Harnstoff auf einem Platinblech mässig, so schmilzt er unter Entwickelung von Ammoniak, wird darauf bei etwas stärkerer Hitze wieder fest, bräunt sich und verbrennt endlich leicht und vollständig ohne Zurücklassung von Kohle.

2. Erhitzen wir Harnstoff mit starken Mineralsäuren, wie Schwefelsäure etc. oder auch mit ätzendem Kali oder Natron, so erleidet er eine Zersetzung. Zu seinen Elementen treten 2 Aequivalente Wasser und als Endproducte liefert er Kohlensäure und Ammoniak. (Quantitative Bestimmung nach *Ragsky* und *Heintz.*) Dieselbe Zersetzung erleidet er aber auch, wenn wir seine Lösung erstens mit fäulnissfähigen, stickstoffhaltigen organischen Stoffen zusammenbringen (Ursache der alkalischen Harngährung) und zweitens, wenn wir dieselbe in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit einer höheren Temperatur über 100° aussetzen. (Quantitative Bestimmung nach *Bunsen.*)

3. Bringen wir zu einer Lösung von Harnstoff salpetrige Säure oder salpetrigsaures Quecksilberoxydul, so zerfällt er unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Kohlensäure und Stickstoff, die unter Brausen entweichen. (Quantitative Bestimmung nach *Millon.*)

4. Erwärmen wir eine Lösung von Harnstoff mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein unlöslicher Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd, und die Lösung enthält salpetersaures Ammoniak. Hierdurch führen wir ihn also in dieselben Verbindungen zurück (Cyansäure und Ammoniak), aus denen wir ihn künstlich herstellen können.

5. Quecksilberoxyd geht mit Harnstoff mehrere feste Verbindungen ein. Setzt man zu einer Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bekommt man einen weissen voluminösen Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd, der auf ein Aequivalent des ersten immer 4 Aequivalente des letzteren enthält. Sublimat erzeugt dagegen in schwach sauren Harnstofflösungen keinen Niederschlag, wohl aber in alkalischen. (Quantitative Titrirmethode von *Liebig.*)

6. Mit mehreren Säuren und Salzen geht der Harnstoff eigenthümliche Verbindungen ein, von denen besonders zwei, mit Oxalsäure und Salpetersäure, wichtig sind.

Digitized by Google

a. *Salpetersaurer Harnstoff.* Vermischt man eine concentrirte Lösung von Harnstoff mit reiner, namentlich von salpetriger Säure freier, mässig concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich beim Abkühlen des Gemisches die Verbindung in weissen glänzenden Blättchen oder Schuppen aus.

Lässt man Harnstofflösung und Salpetersäure unter dem Microscop zusammentreten, so bilden sich zuerst stark stumpfe Rhombenoctaëder, an die sich immer mehr Massentheilchen anlegen, so dass das Octaëder in rhombische Tafeln übergeht oder hexagonale Tafeln bildet. *(Funke, Taf. II, Fig. 5.)*

Das luftbeständige Salz löst sich in Wasser leicht, schwierig in salpetersäurehaltigem.

Auf Platinblech schnell erhitzt verpufft es, zerfällt aber bei 140° in Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Harnstoff und salpetersaures Ammoniak.

Bei der Vermischung einer concentrirten Lösung des salpetersauren Harnstoffs mit Oxalsäure schlägt sich die zweite Verbindung, der oxalsaure Harnstoff, nieder.

b. *Oxalsaurer Harnstoff.* Diese Verbindung bildet sich ebenfalls beim Vermischen von Oxalsäure mit einer concentrirten Harnstofflösung, wo sie in langen dünnen Blättchen oder Prismen niederfällt. Lässt man die Bildung unter dem Microscop vor sich gehen, so erscheint sie gewöhnlich, dem salpetersauren Harnstoff ähnlich, in hexagonalen Tafeln, zuweilen aber auch in vierseitiger Säulenform. *(Funke, Taf. II, Fig. 6.)*

In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, wird jedoch aus der Lösung durch überschüssige Oxalsäure wieder gefällt. Beim Erhitzen zerfällt sie in kohlensaures Ammoniak und Cyanursäure.

D. *Erkennung.* Um den Harnstoff im Harn qualitativ nachzuweisen, genügt es in den meisten Fällen, eine kleine Quantität (15—20 Grm.) im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abzudampfen und den Rückstand wiederholt mit Alkohol so lange zu behandeln, bis ein Tropfen, auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand mehr lässt. Der Harnstoff befindet sich in der alkoholischen Lösung und bleibt, nachdem der Weingeist im Wasserbade verjagt ist, mehr oder weniger gefärbt zurück. In wenigem Wasser gelöst und theilweise mit reiner Salpetersäure, theilweise mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure versetzt, liefert er die beiden oben genannten Verbindungen. Bei ganz geringen Mengen lässt man die Krystallisationen unter dem Microscop vor sich gehen, wo man leicht die Rhombenoctaëder oder hexagonale Tafeln entstehen sehen wird, deren spitze Winkel (= 82°) zu messen sind. Ist der Harn jedoch albuminhaltig, so versetze man die obige Portion mit einem Tropfen Essigsäure, erhitze zum Kochen, wodurch das Albumin nun vollständig coagulirt, filtrire ab und behandle das Filtrat wie vorhin, indem man es zuerst im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit Alkohol extrahirt u. s. w. Im Blute ist der Harnstoff immer auf diesem Wege zu suchen.

Digitized by Google

§ 3.

Harnsäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	35,714
	Wasserstoff	4,191
	Stickstoff	33,333
	Sauerstoff	19,048
	Wasser	10,714
		100,000

Formel: $C^5 H N^2 O^2 + HO$.

A. *Vorkommen.* Die Harnsäure befindet sich immer im Harn gesunder Menschen, obgleich in bedeutend geringerer Menge wie der Harnstoff. Im Durchschnitt werden in 24 Stunden 0,495—0,557 Gramm nach *Becquerel* ausgeschieden; nach *Lehmann* kommt ungefähr 1 Theil auf 1000 Theile Urin. Nicht selten scheidet sich die Harnsäure bei längerem Stehen des Harns an der Luft in Krystallen aus, die sich dann leicht unter dem Microscop erkennen lassen. Vermehrt wird der Harnsäuregehalt des Harns zunächst durch gestörte Verdauung, und nicht selten erscheint die Harnsäure auch pathologisch im Blute.

Besonders reich sind die Excremente der Vögel und vorzüglich der Schlangen an Harnsäure, die uns auch das Material zu ihrer Darstellung liefern.

B. *Microscopisches Verhalten.* Unter dem Microscop zeigt sich uns die Harnsäure in vielen verschiedenen Formen, meistens jedoch als glatte Tafeln von rhombischem Habitus. Diese sind zuweilen gefärbt, immer jedoch von ausserordentlicher Durchsichtigkeit und verschiedener, oft nicht geringer Grösse. Diese Tafeln sind nicht selten modificirt; so entstehen durch Abrundung der stumpfen Winkel spindelförmige Gestalten, denen nicht selten fassförmige kurze Cylinder beigemischt sind.

Häufig zeigen sich jedoch auch sechsseitige Platten, rechtwinkelige Tafeln oder gerade rechtwinkelige vierseitige Prismen mit gerader Endfläche; diese liegen oft eigenthümlich, rosettenartig in Drusen zusammen. Ausser diesen kommen noch andere Abänderungen, so wie sägeförmige und gezähnte Krystalle etc. vor. *Funke* liefert uns in seinem Atlas die schönsten Abbildungen dieser verschiedenen Formen *Taf. IV, Fig. 2* und *3. Taf. XII, Fig. 4, 5, 6.*

Durch Versetzen eines normalen Harns mit verschiedenen Mengen Salzsäure ist es mir gelungen, sehr mannigfaltige Formen der Harnsäure zu bekommen, deren Character man sich durch Vergleichung mit den *Funke*'schen Abbildungen leicht merkt. Lässt jedoch irgend eine gefundene Form in Zweifel, so gelingt es sehr leicht, dieselbe in die gewöhnliche überzuführen: man löst die Krystalle auf dem Objectgläschen in einer geringen Menge Kalilauge auf, setzt einen Tropfen Salzsäure zu und wird nun bald die gewöhnlichen tafel- oder spindelförmigen Formen entstehen sehen.

Digitized by Google

C. *Chemisches Verhalten.* Die reine, aus Schlangenexcrementen dargestellte, Harnsäure bildet weisse, äusserst leichte, zart sich anfühlende Krystallschuppen, die, unter dem Microscop gesehen, die eben angeführten Formen zeigen. Sie ist ohne Geschmack und Geruch, löst sich in Wasser sehr schwer auf (ein Theil Harnsäure bedarf 14—15,000 Theile kalten und 18—1900 Theile heissen Wassers), die erhaltenen Lösungen röthen Lacmus nicht. In verdünnter Salzsäure ist sie ebenso unlöslich, wird auch von Alkohol und Aether durchaus nicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure ist sie leicht ohne Zersetzung löslich, wird jedoch aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen.

1. In einer Lösung von phosphorsaurem Natron, ebenso wie in vielen andern Salzen der Alkalien, ist sie ziemlich leicht löslich. Sie entzieht diesen Salzen einen Theil der Base, womit sie sich verbindet, und giebt so zur Bildung saurer Salze Veranlassung. In dieser Verbindung ist sie im Harn neben saurem phosphorsauren Natron enthalten, worin der Hauptgrund der sauren Reaction des Harns liegt. Es gelingt leicht, durch Auflösen von Harnsäure in einer erwärmten Lösung von phosphorsaurem Natron, sich eine dem Harn ähnliche, sauer reagirende Flüssigkeit darzustellen, aus der sich bei hinlänglicher Concentration harnsaures Natron in Krystallen absetzt. (Die Ausscheidung dieses letzteren aus dem Harn siehe bei den Sedimenten.)

2. Erhitzen wir Harnsäure in einer Glasröhre, so wird sie zersetzt, ohne jedoch vorher zu schmelzen. Sie zerfällt dabei in Harnstoff und Cyanursäure, die in Form eines Ringes sublimiren, Blausäure und etwas kohlensaures Ammoniak, die man durch den Geruch erkennen kann. Ausserdem bemerkt man eigenthümliche ölige Producte, und zurück bleibt eine stickstoffhaltige poröse Kohle.

3. Kocht man Harnsäure, die mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, mit Bleisuperoxyd, so zerfällt sie in vier Körper: Kohlensäure, Allantoin, Harnstoff und Oxalsäure. Das Allantoin, welches sich natürlich im Kälberharn findet, so wie der Harnstoff können leicht durch Krystallisation erhalten und erkannt werden, die Oxalsäure bleibt mit dem Bleioxyd verbunden, während die Kohlensäure unter Brausen entweicht. Von Wichtigkeit ist bei dieser Zersetzung die Bildung der Oxalsäure; es scheint, als ob die Harnsäure im menschlichen Körper eine ähnliche Zersetzung erleidet, da nach dem Genuss von Harnsäure der Harn reich an oxalsaurem Kalk ist. Ich werde bei den Sedimenten näher auf diesen Punct zurückkommen.

4. Trägt man in 4 Th. concentrirte Salpetersäure (1,42 sp. G.) nach und nach 1 Th. Harnsäure, so löst sich dieselbe unter Brausen auf, und endlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die Harnsäure zerfällt dabei in Alloxan und Harnstoff; ersteres scheidet sich in Krystallen aus, letzterer wird jedoch, durch die gleichzeitige Bildung der salpetrigen Säure, sogleich zerlegt in Kohlensäure und Stickstoff, die entweichen und das Brausen der Flüssigkeit verursachen.

Digitized by Google

Das Alloxan krystallisirt in grossen farblosen, an der Luft verwitternden, glänzenden Rhombenoctaëdern. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung röthet Lacmus und färbt die Haut purpurroth.

Lassen wir auf die Lösung des Alloxans reducirende Körper, z. B. Schwefelwasserstoff, Wasserstoffgas etc. einwirken, so scheiden sich bald Krystalle eines neuen Körpers, des Alloxantins, aus. Dieser Körper ist viel schwerer löslich wie das Alloxan, krystallisirt in schiefen vierseitigen Prismen und wird in Ammoniakdampf roth.

Das Alloxan und Alloxantin geben den Ausgangspunkt der wichtigsten Harnsäure-Reaction, des Murexids. Vermischt man nämlich eine Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, so färbt sich dieselbe purpurroth und nach einigem Stehen setzen sich Krystalle von Murexid ab. Dieses bildet vierseitige Prismen, die das Licht kantharidengrün reflectiren, zerrieben ein braunes Pulver bilden und sich in Wasser mit tiefer Purpurfarbe lösen. Es dient uns immer zur Erkennung der Harnsäure.

5. Behandelt man Harnsäure mit mässig verdünnter Salpetersäure, so löst sie sich auf, und in der Flüssigkeit befindet sich hauptsächlich Alloxantin. Verdampfen wir diese Lösung vorsichtig bis fast zur Trockne, so bildet sich aus dem Alloxantin, durch fernere Einwirkung der Salpetersäure, zum Theil Alloxan. Lassen wir nun auf das Gemisch Ammoniak einwirken, so entsteht die prachtvolle Farbe von Murexid. Die Farbe des Murexid geht durch Aetzkali in purpurblau über. Mittelst dieser Reaction lassen sich die geringsten Mengen von Harnsäure leicht entdecken.

6. Mit den Basen bildet die Harnsäure Salze, die mehr oder weniger leicht löslich in Wasser sind. Aus diesen Lösungen wird die Harnsäure auf Zusatz von Salzsäure, Essigsäure etc. krystallinisch ausgeschieden. Bei concentrirten Lösungen erfolgt die Ausscheidung sogleich, bei verdünnten, wie z. B. Harn, erst nach längerem Stehen, in 24—36 Stunden. Unter dem Microscop sind die Krystalle leicht zu erkennen. Die einzelnen Salze siehe bei den Sedimenten.

D. *Erkennung.* Ich spreche hier nur von der Auffindung der Harnsäure im Harn. Es stehen uns zu ihrer Abscheidung und Erkennung zwei Wege offen, die beide mit gleicher Sicherheit zum Ziele führen.

1. Man verdampft eine geringe Menge Harn, 10—15 Grm., in einer Porcellanschale im Wasserbade. Enthält der Harn Albumin, so ist dasselbe zuvor durch Aufkochen unter Zusatz eines Tropfen Essigsäure zu coaguliren, abzufiltriren und das erhaltene Filtrat zur Syrupconsistenz abzudampfen. Durch häufiges Behandeln mit Alkohol entzieht man dem Rückstand den Harnstoff, die extractiven Stoffe und die in Alkohol löslichen Salze, dagegen bleibt die Harnsäure mit den unlöslichen Salzen und etwaigem Schleim zurück. Durch Uebergiessen mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure lassen sich die Salze ausziehen, und hat man jetzt die Harnsäure allein mit einer geringen Menge Schleim. Zu ihrer sicheren Erkennung macht man folgende Reactionen:

Digitized by Google

a. Ein Theilchen übergiesst man auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Salpetersäure. Die Probe wird sich beim Erwärmen mehr oder weniger vollständig auflösen und nach dem Verdunsten im Wasserbade einen röthlichen Rückstand hinterlassen. Befeuchtet man diesen Rückstand mit verdünntem Ammoniak (1 Th. und 10 Th. Wasser), so wird im Augenblick die purpurrothe Murexid-Färbung entstehen, die durch Zusatz eines Tropfens Aetzkalilauge in purpurblau übergeht. Ist die Menge vorhandener Harnsäure sehr gering, so kann ein Ueberschuss von Ammoniak leicht die Reaction verhindern, daher es sicherer ist, dem gebliebenen Rückstand einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab zu nähern, und die Ammoniakdämpfe auf den Rückstand hinzuhauchen. Die Reaction wird so bei Spuren von Harnsäure sicher und schön eintreten.

b. Den Rest löst man in einigen Tropfen Kalilauge, wobei der Schleim ungelöst bleiben wird. Aus dieser Lösung von harnsaurem Kali lässt sich nun die Harnsäure durch Zusatz von Salzsäure krystallinisch ausscheiden und unter dem Microscop erkennen.

2. Eine grössere Menge Harn (100—150 Grm.) versetzt man in einem Becherglase mit 6—8 Grm. Salzsäure und lässt 24—48 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird man die Harnsäure in gefärbten Krystallen ausgeschieden finden, die theils auf der Oberfläche schwimmen, theils sich aber an den Wänden und am Boden des Glases angesetzt haben. Ein Betrachten unter dem Microscop, so wie eine Prüfung der abfiltrirten Krystalle mit Salpetersäure und Ammoniak, wird sie leicht als Harnsäure erkennen lassen.

§ 4.

Hippursäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:		
	Kohlenstoff	60,335
	Wasserstoff	4,469
	Stickstoff	7,821
	Sauerstoff	22,347
	Wasser	5,028
		100,000

Formel: $C^{18}\,H^{8}\,N\,O^{5}.\,HO$.

A. *Vorkommen.* Die Hippursäure ist hauptsächlich im Harn der Herbivoren vorhanden. Ihr Entstehen scheint eng mit vegetabilischer Nahrung in Zusammenhang zu stehen, denn im Harn der Fleischfresser ist bis jetzt noch keine Hippursäure aufgefunden. Im menschlichen Harn findet sie sich sowohl im normalen, wie abnormen Zustande, und zwar will *Liebig* sie in demselben Verhältnisse wie Harnsäure gefunden haben. Vermehrt findet sie sich bei rein vegetabilischer Nahrung und oft im krankhaften Zustande, besonders im sauren Fieberharn und bei Diabetes. Unter-

Digitized by Google

sucht man einen solchen Harn nicht ganz frisch, so geht die Hippursäure leicht in Benzoësäure über, und diese verflüchtigt sich beim Abdampfen alsdann mit den Wasserdämpfen, woher es auch kommen mag, dass man ihre Gegenwart im normalen Harn so lange übersehen hat. Umgekehrt geht die Benzoësäure leicht in Hippursäure über; nimmt man Abends Benzoësäure ein, so gelingt es mit Leichtigkeit, aus dem Morgenharn Hippursäure darzustellen. Ich habe auf diese Art mir 6—8 Gramm Hippursäure verschafft; die Benzoësäure stört das Befinden beim Uebergang, selbst in grösserer Menge genommen (2—3 Gramm), nicht merklich. Der Harn erscheint trübe und liefert schon, nach geringem Abdampfen, mit Salzsäure Krystalle von Hippursäure. Manche andere Körper, wie Bals. peruvianum, liefern ebenfalls, beim Durchgang durch den Körper, Hippursäure.

B. *Microscopisches Verhalten.* Lassen wir eine heiss gesättigte Lösung von Hippursäure schnell unter dem Microscop erkalten, so erscheint sie uns in Form feiner Nadeln und Flimmerchen. Aus einer verdünnten, kalt gesättigten, Lösung scheidet sie sich jedoch in regelmässigen, wohl ausgebildeten Krystallen ab. Sie bildet so milchweisse, halbdurchsichtige, vierseitige Prismen und Säulen, die an den Enden in zwei oder vier Flächen auslaufen. Die Grundform ist immer ein verticales rhombisches Prisma. *(Funke, Taf. IV, Fig. 4.)* Einzelne Formen haben zuweilen Aehnlichkeit mit den Krystallen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, von der die Hippursäure jedoch durch ihr chemisches Verhalten leicht zu unterscheiden ist.

C. *Chemisches Verhalten.* Die Hippursäure ist geruchlos und von schwach bitterlichem Geschmack. Von kaltem Wasser bedarf sie 400 Theile zur Lösung, von heissem jedoch viel weniger. Alkohol nimmt sie leicht, Aether schwerer aber doch vollständig auf. Die Lösungen röthen Lacmus stark.

2. Erhitzen wir Hippursäure in einem Glasröhrchen, wie bei der Harnsäure angegeben ist, so schmilzt sie zu einem öligen Liquidum. Lassen wir jetzt erkalten, so erstarrt sie zu einer milchweissen, krystallinischen Masse. Erst bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung, es bildet sich bald ein Sublimat von Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak, und zu gleicher Zeit beobachtet man das Entstehen öliger rother Tropfen, die einen eigenthümlichen, dem frischen Heu ähnlichen, Geruch verbreiten, nach dem Erkalten erstarren und sich in Alkohol und Ammoniak, aber nicht in Wasser lösen. Verstärken wir jetzt die Hitze bis fast zum Glühen, so entwickelt sich ein intensiver blausäureähnlicher Geruch und zurück bleibt eine poröse, endlich ganz verbrennliche Kohle. Dieses Verhalten ist für die Hippursäure sehr characteristisch, wodurch wir sie leicht erkennen und von Harnsäure und Benzoësäure, mit welcher letzteren sie besonders viel Aehnlichkeit hat, unterscheiden können.

3. Lassen wir verdünnte Mineralsäuren auf Hippursäure einwirken, so wird sie nicht verändert, wohl aber beim Erhitzen mit concentrirter Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure. Durch diese Säuren erleidet sie

Digitized by Google

eine eigenthümliche Spaltung; wir finden nach dem Erkalten Benzoësäure krystallinisch ausgeschieden, und in der Flüssigkeit bleibt, mit der Mineralsäure verbunden, ein indifferenter Körper, der Leimzucker (Glycin) gelöst. Dieser Zersetzung nach scheint die Hippursäure eine aus Benzoësäure und Glycin gepaarte Verbindung zu sein. Wir werden bei den Gallensäuren auf ähnliche Paarungen geführt.

4. Unterwirft man Hippursäure mit Kalk der trocknen Destillation, so liefert sie Benzin, Ammoniak und Kohlensäure, welche letztere mit dem Kalk verbunden bleibt.

5. Hippursäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, zerfällt hierdurch in Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak.

6. Durch Einwirkung von Salpetersäure lässt sich eine Nitrohippursäure darstellen, die sich in mancher Beziehung ähnlich wie die Hippursäure verhält. Im Harn findet sich diese nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure; behandeln wir sie wie die reine Hippursäure mit Salzsäure in der Hitze, so bildet sich Nitrobenzoësäure unter Abscheidung von Leimzucker (s. 3.).

7. Mit gährenden oder faulenden Stoffen in Berührung geht die Hippursäure hauptsächlich in Benzoësäure über; daher kommt es denn, dass es oft nicht mehr gelingt, aus altem Harn sie abzuscheiden; die gebildete Benzoësäure verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen, sobald wir dem Harn beim Abdampfen etwas Salzsäure zusetzen.

8. Mit Basen bildet die Hippursäure krystallisirbare Salze, aus deren Lösung sie bei hinlänglicher Concentration durch Salzsäure in langen Nadeln abgeschieden wird.

D. Erkennung. Zur Erkennung der Hippursäure ist es nothwendig, sie zuvor in reiner Form abzuscheiden, denn nur als solche ist sie mit characteristischen Eigenschaften begabt. Die einzige mögliche Verwechselung wäre mit Benzoësäure, von der sie sich aber durch folgende Reactionen leicht unterscheiden lässt:

1. Hippursäure krystallisirt unter dem Microscop in den oben genannten Formen; Benzoësäure dagegen in Schuppen, schmalen Säulen oder sechsseitigen Nadeln, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. *(Funke. Taf. I, Fig. 6.)*

2. Hippursäure trocken erhitzt zeigt die characteristischen Zersetzungen (s. 2.); Benzoësäure dagegen verflüchtigt sich unzersetzt unter Entwickelung dicker, weisser, im Schlunde kratzender Dämpfe.

3. Hippursäure enthält Stickstoff, Benzoësäure dagegen nicht. Um dieses zu unterscheiden, erhitzt man eine geringe Menge mit Natronkalk (ein Gemisch von kaustischem Natron und kaustischem Kalk) in einer engen Glasröhre; bei der Hippursäure entwickelt sich bald Ammoniak, welches entweder durch den Geruch oder durch seine Eigenschaft, ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydul-Lösung befeuchtetes Papier zu schwärzen, erkannt wird.

Digitized by Google

Eine Verwechselung mit Harnsäure ist nicht möglich, es characterisirt diese leicht die Krystallform, ihre Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, sowie die Unlöslichkeit derselben in Alkohol und Aether, worin Hippursäure bekanntlich löslich ist.

Zur Auffindung und Erkennung im Harn kann man zwei Wege einschlagen, jedoch muss der Harn ganz frisch sein (s. 7).

1. Man verdampft eine Menge von 40—50 Gramm im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und filtrirt die erhaltene Lösung ab. Man hat in diesem Auszug die Hippursäure neben dem Harnstoff etc., man verdampft ihn unter Zusatz von etwas Oxalsäure im Wasserbade zur Syrupconsistenz und extrahirt den nun gebliebenen Rückstand vollständig mit Aether, dem man $^1/_6$ Alkohol zugesetzt hat. Die ätherische Lösung enthält Hippursäure und etwa vorhandene Fette; man verdunstet sie daher bis fast zur Trockne, versetzt mit etwas Wasser, kocht und filtrirt heiss durch ein kleines Filter. Aus dieser Lösung werden sich beim Erkalten oder beim Verdunsten auf einem Uhrglase bald Krystalle von Hippursäure absetzen, die, so weit das Material reicht, chemisch und microscopisch zu prüfen sind.

Ist der Harn jedoch reicher an Hippursäure, z. B. nach dem Genuss von Benzoësäure, so gelingt es meistens aus dem bis zur Syrupconsistenz verdampften Harn, durch Versetzen mit wenig Salzsäure, Krystalle von Hippursäure zu bekommen, die von der gleichfalls ausgeschiedenen Harnsäure leicht durch Alkohol zu trennen sind.

2. Die zweite Methode ist von *Liebig (Annalen d. Chemie u. Pharm. 1844)*. Man verdampft wie vorhin, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, bis zum Syrup und schüttelt diesen mit einem gleichen Volum Aether. Sollte sich der Aether nicht wieder klar abscheiden, wie dieses wohl einzutreten pflegt, so erfolgt dies augenblicklich, wenn man der Mischung, nachdem sie eine Stunde gestanden hat, $^1/_{20}$ ihres Volums Alkohol zusetzt. Die ätherische Schicht enthält nun die Hippursäure neben Spuren von Harnstoff; man nimmt sie mit einer Pipette vorsichtig ab, und schüttelt sie mit kleinen Portionen Wasser, wodurch Alkohol und Harnstoff an das Wasser treten, während Hippursäure in dem Aether gelöst bleibt. Durch Verdunsten erhält man sie krystallisirt. Sind die Krystalle sehr gefärbt, so lassen sie sich durch Kochen ihrer Lösung mit Blutkohle leicht und vollständig entfärben. Man hat jedoch durch diese Entfärbungs-Operation einen bedeutenden Verlust.

§ 5.

Harnfarbstoffe.

Zusammensetzung unbekannt.

Obgleich eine Menge tüchtiger Chemiker ihre Aufmerksamkeit diesen Stoffen geschenkt haben, so sind unsere Kenntnisse darüber doch sehr

Digitized by Google

gering. Leider fallen uns nur zu oft die grellsten Farbenveränderungen des Harns in die Augen und doch sind wir nicht im Stande, einigen Aufschluss darüber zu geben.

Die Schwierigkeiten der Untersuchung dieser Stoffe sind leicht einzusehen, wenn man erstens bedenkt, in welch' geringer Menge dieselben im Harn vorkommen, obgleich sie die nicht zu verkennende Eigenschaft besitzen, grosse Mengen anderer Stoffe zu färben. Zweitens sind alle diese Farbstoffe sehr zur Zersetzung geneigt, so dass es nicht gelingt, grössere Mengen von Harn zu concentriren, ohne das Pigment mehr oder weniger zersetzt zu haben. Es ist nicht zu verkennen, dass die Wärme diese Umwandlung begünstigt, aber auch eine blosse Berührung mit der Luft, so wie der Schleimgehalt des Harns üben einen nachweisbaren Einfluss aus. Auf die eigenthümliche Wirkung des letzteren auf die Pigmente des Harns werde ich bei den Sedimenten zurückkommen.

Dass die Pigmente im Harn in verschiedenen Modificationen vorkommen, davon zeugen die häufigen Farbenveränderungen des normalen wie krankhaften Harns und seiner Sedimente. *Scherer* hat über diese Stoffe ausführliche Untersuchungen angestellt, die gerade den Beweis ihrer ausserordentlichen Veränderlichkeit lieferten. So viel hat sich jedoch herausgestellt, dass durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd das Pigment sich in zwei Stoffe zerlegen lässt, die sich chemisch durch einen ungleichen Kohlenstoffgehalt unterscheiden. In krankhaftem Zustande, da wo die Functionen der Lunge, Haut und Leber gestört sind, finden wir dieselben überhaupt immer reicher an Kohlenstoff wie im gesunden.

Beide Niederschläge, sowohl der durch Bleizucker als der durch Bleiessig erhaltene, sind stickstoffhaltig, dessen Menge zwischen 6,25—8,83% schwankt, während der Kohlenstoff 56—66% und der Wasserstoff 4,10 bis 7,45% ausmacht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Harnfarbstoffe Modificationen oder Zersetzungsproducte des Haematins sind, die sich beim Durchgang des Blutes durch die Nieren aus letzterem bilden.

Zuweilen lässt sich aus dem Harn ein schön blauer, dem Indigo ähnlicher Farbstoff fällen, welcher getrocknet einen ganz ähnlichen Kupferglanz besitzt und in Alkohol mit schön blauer Farbe auflöslich ist. Dieses Pigment ist am reichsten an Kohlenstoff, und *Heller* will drei solcher Farbstoffe: das Uroxanthin, Uroglaucin *(Funke Taf. VI, Fig. 5)* und Urrhodin unterschieden haben; leider fehlen chemische Untersuchungen noch gänzlich darüber. Möglicherweise sind diese Modificationen mit dem sogenannten Cyanurin früherer Beobachter identisch.

Bei gewissen Krankheiten, so besonders bei Morbus Brightii, soll dieser Stoff häufiger vorkommen und zuweilen freiwillig als ein blaues Pulver aus dem Harn sich absetzen.

Ich habe hier Gelegenheit gehabt, das Auftreten dieses Farbstoffes längere Zeit zu beobachten. Derselbe fand sich im Harn eines jungen Mannes

Digitized by Google

von 18—20 Jahren, der bei anscheinend gesunder Constitution zu verschiedenen Zeiten und lange unausgesetzt denselben secernirte. (Vergleiche auch *Hassall, Journ. f. pr. Chemie 1853. Band 6. S. 382.)* Der frisch gelassene Harn war stark sauer und trübte sich bald unter Ausscheidung wolkiger Schleimmassen. Einmal bemerkte ich nach kurzem Stehen ein sehr starkes Sediment harnsaurer Salze, die unter dem Microscop erkannt und nach dem Zusatz von Salzsäure eine unzählige Menge der schönsten Tafeln von Harnsäure lieferten. Oxalsaurer Kalk liess sich nicht finden. Die Farbe des Harns war dunkel bernsteingelb.

Versetzte man diesen Harn mit concentrirter Salz- oder Salpetersäure, so färbte er sich bald violett, wurde immer dunkler und zuletzt tief dunkelblau. Nach einigem Stehen hatte sich der blaue Farbstoff abgeschieden, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen wurde. In Alkohol löste sich das Pigment mit prächtig purpurvioletter Farbe auf und die Lösung liess nach dem Verdunsten dasselbe ziemlich rein als tiefblaues Pulver zurück.

Der so dargestellte Farbstoff liess sich bei mässiger Hitze sublimiren, wobei er sich zuerst in schön rothe Dämpfe verwandelte und dann als rothblaues Sublimat anlegte. Unter dem Microscop gesehen zeigte sich dieses als feine, ziemlich lange Krystallnadeln.

Beim Abdampfen des Harns wurde das Pigment gänzlich zerstört, so dass es im Rückstande nicht mehr nachzuweisen war. Salpetrige Säure zersetzt es ebenfalls.

Der Gehalt des Harns an Harnstoff, Phosphorsäure und Chlor war normal.

Auf ein eigenthümliches Verhalten dieses Harns zu concentrirter Schwefelsäure muss ich noch aufmerksam machen: Versetzte man eine geringe Menge desselben ohne Umschütteln mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ Volum concentrirter Schwefelsäure, so trat zuerst an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine röthliche Färbung ein, die immer dunkler wurde, sich endlich durch die ganze Masse verbreitete und der Flüssigkeit eine tief dunkelrothe, in purpurviolettroth übergehende Farbe ertheilte. Dieses Farbenspiel war ganz dem ähnlich, welches gallehaltiger Harn beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure liefert; hier trat jedoch die Farbe ohne Zusatz von Zucker ein und erschien nicht, sobald der Farbstoff durch Abdampfen zersetzt war.

Schliesslich muss ich noch einen Stoff berühren, den *Scharling (Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 42. S. 265)* im ätherischen Extract des Harns gefunden hat. Leider ist es noch nicht gelungen diesen Körper, den *Scharling* Omichmyloxyd nennt, völlig rein zu erhalten und genauer zu studiren.

Das Omichmyloxyd ist harzähnlich, schmilzt schon im kochenden Wasser zu einem gelben Liquidum, löst sich in Alkohol, Aether und Alkalien auf. Eigenthümlich ist die saure Reaction dieses Körpers, jedoch

Digitized by Google

noch nicht entschieden, ob dieselbe ihm eigen angehört oder von einer anhängenden Säure herrührt. Im trocknen Zustand riecht das Omichmyloxyd ähnlich wie Castoreum, feucht dagegen urinös, und mit Terpentinöl befeuchtet veilchenartig. Die Elementaranalyse ist noch nicht gemacht, und lässt sich über seine chemische Constitution nichts Gewisses angeben.

§ 6.

Kreatinin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	42,48
	Wasserstoff	6,19
	Stickstoff	37,17
	Sauerstoff	14,16
		100,00

Formel: $C^8 H^7 N^3 O^2$.

A. *Vorkommen.* Das Kreatinin ist in den Muskeln und im Harn zuerst von *Liebig* aufgefunden worden. Ueber die Menge desselben ist bis jetzt nichts bekannt geworden. Es tritt als Zersetzungsproduct des gleich zu beschreibenden Kreatins auf, welches ebenfalls im Muskelfleisch und Harn vorkommt, und zwar ist letzteres im Fleische, das Kreatinin dagegen im Harn in überwiegender Menge vorhanden.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Kreatinin stellt farblose, sehr glänzende Prismen dar, die dem monoklinischen System angehören. *(Funke, Taf. III, Fig. 2.)*

C. *Chemisches Verhalten.* Das Kreatinin bildet wohl die stärkste organische Base des Thierreichs; es schmeckt fast so ätzend wie Ammoniak, und ist in 11 Theilen Wasser von 12—20°, leichter noch in heissem löslich. Hundert Theile kalten Alkohols lösen ungefähr 1 Theil Kreatinin auf; in heissem ist es jedoch in solcher Menge löslich, dass es sich beim Erkalten in krystallinischen Massen wieder ausscheidet; Aether nimmt nur sehr geringe Mengen auf. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und schmecken kaustisch wie verdünntes Ammoniak.

2. Setzen wir zu einer Lösung von Kreatinin eine concentrirte Auflösung von Zinkchlorür, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Die Krystalle haben die Form von rundlichen, warzigen Körnern, und zeigen sich unter dem Microscop als sehr feine Nadeln, die concentrisch gruppirt sind. *(Funke, Taf. III, Fig. 3.)*

3. Eine nicht zu verdünnte Lösung von Kreatinin mit einer ebenfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erstarrt zu einem Netz von Krystallnadeln, die sich in kochendem Wasser auflösen, aber beim Erkalten wieder ausscheiden.

4. Quecksilberchlorid verhält sich ähnlich. Der Niederschlag ist zuerst käsig, verwandelt sich jedoch in wenigen Minuten in ein Haufwerk von feinen farblosen Nadeln.

Digitized by Google

Alle diese Niederschläge sind basische Doppelsalze des Kreatinins mit dem entsprechenden Metallsalz; mit Kupferoxydsalzen giebt es ebenfalls schön blaue krystallisirbare Doppelverbindungen.

5. Erwärmt man ein Ammoniaksalz mit Kreatinin, so wird Ammoniak ausgetrieben.

6. Mit Salz- und Schwefelsäure giebt es in Wasser lösliche, gut krystallisirbare Verbindungen:

a. Salzsaures Kreatinin krystallisirt aus heissem Alkohol in durchsichtigen Prismen, aus Wasser dagegen in breiten Blättern. Mit Platinchlorid giebt es eine ähnliche Verbindung wie Kali und Ammoniak, die aber leicht löslich ist und in morgenrothen Säulen krystallisirt.

b. Schwefelsaures Kreatinin bildet concentrisch gruppirte, durchsichtige, quadratische Tafeln.

D. *Erkennung.* Siehe beim Kreatin.

§ 7.

Kreatin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	36,64
	Wasserstoff	6,87
	Stickstoff	32,06
	Sauerstoff	24,43
	(Wasserfrei)	100,00

Formel: $C^8 H^9 N^3 O^4 + 2HO$.

A. *Vorkommen.* Findet sich wie das Kreatinin im Muskelfleisch und im Harn, in letzterem jedoch in geringerer Menge.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Kreatin, rein dargestellt, bildet farblose, vollkommen durchsichtige, stark glänzende Krystalle, die dem klinorhombischen System angehören. *(Funke, Taf. III, Fig. 1.)* In den meisten Fällen bildet es Gruppen, deren Habitus an den des Bleizuckers erinnert.

C. *Chemisches Verhalten.* Das Kreatin hat einen bitteren kratzenden Geschmack, löst sich in 75 Theilen kalten Wassers, in heissem jedoch viel leichter; die Lösung scheidet aber beim Erkalten das Kreatin wieder krystallinisch, in Form feiner glänzender Nadeln, aus. In Alkohol ist es schwer löslich, 1 Theil verlangt 9410 Theile; Aether nimmt dagegen nichts auf.

Die wässerige Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmeckt bitter und zersetzt sich sehr leicht. Mit Säuren bildet es keine Salze.

2. Kocht man Kreatin längere Zeit mit Aetzbaryt, so zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin. Dauert die Einwirkung länger, so zerlegt sich der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak; letzteres entweicht, während die Kohlensäure sich mit dem Baryt verbindet. Das Sarkosin lässt sich, obgleich schwierig, in farblosen Krystallen erhalten.

Digitized by Google

3. Verdünnte Mineralsäuren lösen das Kreatin unzersetzt auf; kocht man es aber mit concentrirteren, so verwandelt es sich unter Wasserabgabe in Kreatinin.

4. Ganz reines Kreatin fällt Chlorzink nicht. *(Schlossberger.)*

D. *Erkennung.* Da die beiden Körper, das Kreatinin sowohl wie das Kreatin, nur in äusserst geringer Menge im Harn vorkommen, so bedarf man zu ihrer sicheren Erkennung grosser Quantitäten. Nach *Liebig* hat man auf folgende Weise zu operiren: der frische Harn wird mit etwas Kalkmilch neutralisirt, und darauf die Phosphorsäure durch eine Lösung von Chlorcalcium ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat bis zum Herauskrystallisiren der Salze eingedampft. Man entfernt letztere und vermischt die Mutterlauge mit einer syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink. Nach Verlauf einiger Tage wird man gelbe, warzige Krystalle finden, eine Verbindung von Kreatinin und Kreatin mit Zink. Man wäscht sie mit kaltem Wasser aus, löst sie in heissem und fällt, durch Vermischen der Lösung mit Bleioxydhydrat, das gelöste Zink und die Salzsäure. Das abfiltrirte Liquidum entfärbt man durch Kochen mit Blutkohle und verdampft es zur Trockne. Der Rückstand, ein Gemenge von Kreatinin und Kreatin, wird mit kochendem Alkohol behandelt, worin sich das Kreatinin lösen wird, während das Kreatin zum Theil ungelöst bleibt und sich zum Theil beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges bekommt man das Kreatinin rein.

Ist der Harn eiweisshaltig, so ist dieses zuvor durch Coagulation abzuscheiden.

So dargestellt ist das Kreatinin durch seine stark basischen Eigenschaften, durch seine Neigung, mit den Metallsalzen Doppelverbindungen und mit Säuren Salze zu bilden, wohl characterisirt. Vom Kreatin unterscheidet es sich ferner noch durch seine viel grössere Löslichkeit in starkem Alkohol, sowie durch seine Krystallform.

Das Kreatin ist nicht so gut characterisirt; es bleibt uns zu seiner sicheren Erkennung nichts weiter übrig, als eine Vergleichung mit reinem, Krystallform etc.

Digitized by Google

Abnorme Harnbestandtheile.

§ 8.

Albumin.

Zusammensetzung.

		Scherer	*Mulder*
In 100 Theilen:	Kohlenstoff	54,883	53,5
	Wasserstoff	7,035	7,0
	Stickstoff	15,675	15,5
	Sauerstoff	22,365	22,0
	Schwefel		1,6
	Phosphor		0,4
		100,00	100,00

Rationelle Formel unbekannt.

A. *Vorkommen.* Das Albumin ist bekanntlich der wichtigste Stoff, den der thierische Körper zu seiner Erhaltung nöthig hat; es liefert ihm das Material zu seiner Ernährung, so wie zum Wiederersatz der verbrauchten Organe. Seine Verbreitung im ganzen Körper ist daher gross; so bildet es den Hauptbestandtheil des Blutes, der Lymphe, des Chylus, sämmtlicher seröser Flüssigkeiten und der Liquida des Zellgewebes. Pathologisch findet sich das Albumin im Harn, und zwar bei den mannigfaltigsten Störungen der Gesundheit, sowohl der leichteren wie der schwersten. In ganz normalem Zustande des Organismus geht es wohl nicht in den Harn über, jedoch herrschen hierüber noch einige Zweifel, die wohl hauptsächlich von dem Begriff, den man von absoluter Gesundheit hat, herrühren. Dass sein Auftreten jedoch nicht lediglich Folge einer Nierenaffection ist, ist eine Thatsache, die von den Aerzten wohl täglich beobachtet wird; wie viele chronische und acute Krankheiten haben Stadien, in denen sich Albumin im Harn findet. Am constantesten ist das Auftreten jedoch bei allen Affectionen der Nieren, die mit dem Namen der Bright'schen Krankheit umfasst werden. Es liegt ausserhalb des Zweckes dieses Schriftchens, so wie meines Berufes, mich auf ein Aufzählen der verschiedenen Krankheiten einzulassen, in denen man Albumin im Harn beobachtet hat. So viel hat sich jedoch herausgestellt, dass es nothwendig ist, einen jeden pathologischen Harn, von dessen Constitution man sich ein Bild verschaffen will, auf Albumin zu prüfen, da sein Auftreten durchaus nicht von einer bestimmten Krankheitsform begleitet ist.

Durch ein besonderes microscopisches Verhalten ist das Albumin nicht ausgezeichnet.

B. *Chemisches Verhalten.* Das Albumin gehört bekanntlich zu den stickstoffhaltigen Stoffen des Thier- und Pflanzenreichs, die *Mulder* unter dem Namen der Proteinsubstanzen zusammenfasst. Alle diese Stoffe, Albumin, Casein, Fibrin etc., haben eine fast gleiche procentische Zusammensetzung,

Digitized by Google

grosse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, aber mehr oder weniger Abweichendes in ihrer wahren Constitution. *Mulder* betrachtet sie als eine Klasse von Körpern, denen allen zwei Grundstoffe, das Protein und Oxyprotein, als Ausgangspuncte dienen. Der Hauptrepräsentant dieser Klasse ist das Albumin, über dessen Wichtigkeit im thierischen Organismus keine Zweifel mehr obwalten. — Der Eiweissstoff zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass er uns in sehr vielen Modificationen entgegentritt. Ob diese Verschiedenheiten von einer wechselnden Lagerung der Atome dieses Körpers herrühren oder in beigemengten fremden Stoffen, als Alkalien und Salze, zu suchen sind, ist bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit entschieden. — Wir haben uns besonders zwei Formen zu merken, in denen uns das Albumin zu Gesichte kommt, nämlich die lösliche und unlösliche. In löslicher Form finden wir dasselbe überall im Körper, jedoch ist seine Auflösung wohl keineswegs durch Wasser allein vermittelt, sondern auch durch einen gewissen Salzgehalt, und besonders durch etwas freies Alkali. Lassen wir eine Auflösung von reinem Albumin im Vacuo oder unter 50° verdampfen, so bleibt das lösliche Eiweiss als blassgelbliche durchscheinende Masse zurück, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. In Wasser quillt es zu einem gallertartigen Magma auf, ohne sich in erheblicher Menge zu lösen; setzt man jedoch eine geringe Menge irgend eines Alkalisalzes hinzu, so erfolgt schnell vollständige Lösung.

Durch die Einwirkung einer ganzen Reihe von Körpern, ja zuweilen von selbst unter Mitwirkung der Luft, geht diese lösliche Modification in die unlösliche über. So in frisch gefälltem Zustande ist das unlösliche Albumin weiss-flockig, ohne Geruch und Geschmack, und erscheint unter dem Microscop als ein amorphes körniges Gerinnsel. Getrocknet bildet es eine gelbliche, hornartig durchscheinende, leicht zerreibliche Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich ist.

Von den meisten Säuren wird das lösliche Albumin in die unlösliche Modification übergeführt und coagulirt, sobald dieselben in einigem Ueberschuss zugesetzt werden; organische Säuren aber, mit Ausnahme von Gerbsäure, fällen Eiweisslösungen nicht.

Alkalien coaguliren das Albumin nicht, führen es jedoch in eine andere schwer lösliche Modification über.

Zu den meisten Reagentien zeigt das Albumin dasselbe Verhalten, wie alle anderen Proteinkörper. Für uns wichtig sind folgende Erscheinungen:

1. Lassen wir auf Albumin eine kaustische Lauge von Kali oder Natron einwirken, so erfolgt vollständige Lösung; die Flüssigkeit hat eine gesättigt-gelbe Farbe und enthält das Albumin nicht mehr unzersetzt. Neutralisiren wir das Alkali mit einer Säure, so schlägt sich das gelöste Eiweiss wieder nieder. Zu gleicher Zeit bemerkt man eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff, herrührend von dem Schwefelgehalt des nun modificirten Albumins.

Digitized by Google

2. Concentrirte Essigsäure löst Albumin in der Wärme ebenfalls; in dieser Auflösung bewirken Ferro- und Ferridcyankalium eigenthümliche Niederschläge.

3. Erwärmen wir Albumin mit concentrirter Salzsäure, besser noch unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, so resultirt eine violettrothe Flüssigkeit.

4. Concentrirte Salpetersäure färbt es beim Erhitzen gelb. (Xanthoproteinsäure.)

5. Eine Auflösung von 1 Th. Quecksilber in 2 Th. einer $4^1/_2$ Aeq. Wasser enthaltenden Salpetersäure, bildet das empfindlichste Reagens auf Albumin, so wie auf alle Proteinkörper, mögen dieselben gelöst oder ungelöst sein. Erwärmen wir eine albuminhaltige Flüssigkeit mit dieser Quecksilberlösung bis auf 60—100°, so erhält man eine intensiv rothe Färbung, die weder an der Luft, noch durch längeres Kochen verschwindet.

6. Durch eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoff wird das Albumin braungelb gefärbt. Es ist dies besonders unter dem Microscop eine gute Reaction.

7. Erhitzt man Albumin auf dem Platinablech, so bräunt es sich alsobald, bläht sich auf und entwickelt einen Geruch nach verbranntem Horn. Zurück bleibt eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle und endlich eine grauweisse, besonders Kalk- und Phosphorsäure enthaltende Asche.

8. Bei der trocknen Destillation, so wie durch Einwirkung oxydirender Körper und durch Fäulniss, liefern die eiweissartigen Körper eine Menge Zersetzungsproducte, unter denen Ameisensäure, Essigsäure, fette Säuren, Benzoësäure, Bittermandelöl, und unter anderen Körpern noch zwei krystallisirte Verbindungen: das Leucin und Tyrosin zu bemerken sind.

9. Erwärmt man eine Auflösung von Albumin in einer Proberöhre über der Weingeistlampe, so fängt sie an, sobald die Temperatur auf 75—80° gestiegen ist, sich zu trüben, und zwar bemerkt man, dass die Trübung zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit sichtbar wird und sich nach und nach durch die ganze Röhre verbreitet. Bald entsteht nun ein flockiges weisses, oder unter Umständen mehr oder weniger gefärbtes Coagulum, indem das Albumin in die unlösliche Modification übergeht. Es ist jedoch bei dieser an und für sich einfachen Reaction mehreres zu bemerken: Ist die Albuminlösung sehr verdünnt, so erfolgt oft nur bei Kochhitze eine Trübung, aus der sich jedoch zuweilen, besonders nach längerem Kochen und Stehen, deutliche Flocken abscheiden. Ist die Reaction der Flüssigkeit eine schwach saure, so erfolgt in den meisten Fällen, sobald die Säure nicht in Ueberschuss vorhanden ist, eine vollständige Coagulation; reagirt die Lösung aber alkalisch, so erfolgt oft in der Hitze nur eine schwache Trübung, selbst wenn der Gehalt an Albumin bedeutend ist; es bleibt mit dem Alkali verbunden in Lösung. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu als nöthig ist, um das freie Alkali zu

Digitized by Google

sättigen, so erfolgt die Ausscheidung vollständig und grobflockig. Einen Ueberschuss von Säure muss man aber sorgfältig vermeiden, da sonst das Albumin durch die freie Essigsäure auch beim Kochen mehr oder weniger gelöst bleibt.

Das entstandene Coagulum ist die unlösliche Modification des Albumins und verhält sich zu Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien, wie oben angegeben ist.

10. Verdünnte Salpetersäure bewirkt in Albumin-Lösungen einen weissen Niederschlag von salpetersaurem Albumin, der in vielem Wasser löslich ist (Wichtige Reaction). Andere Mineralsäuren verhalten sich ähnlich.

11. Essigsäure erzeugt keinen Niederschlag.

12. Starker Alkohol coagulirt eine Eiweisslösung vollkommen; sehr wasserhaltiger bewirkt zwar auch eine Fällung, führt aber das Albumin nicht in die unlösliche Modification über.

13. Die meisten Metallsalze, auch Alaun, bewirken Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung. Besonders wichtig ist die Fällung durch Quecksilberchlorid (Sublimat).

C. *Erkennung.* Die Erkennung des Albumins im Harn beruht auf sehr einfachen Operationen, die, mit Umsicht ausgeführt, einen sicheren Schluss zulassen. Zuerst überzeugt man sich von der Reaction des Harns, füllt alsdann ein Röhrchen bis zur Hälfte und erhitzt über der Weingeistlampe. Reagirte der Harn sauer, so wird bei Gegenwart von Albumin, sobald die Temperatur über 70° gestiegen ist, eine Trübung an der Oberfläche der Flüssigkeit sich einstellen, der bald eine Coagulation des Eiweisses folgen wird. War der Harn jedoch neutral oder alkalisch, so wird aus dem oben angeführten Grunde die Ausscheidung nicht erfolgen, sondern sich meistens nur eine milchige Trübung einstellen. Versetzt man nun aber eine neue Menge vor dem Erhitzen mit etwas Essigsäure, wobei ein Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden ist, so erfolgt beim Kochen vollständige Coagulation in grossen Flocken.

Es können jedoch auch Fälle eintreten, wo zuweilen beim Kochen des Harns, besonders wenn derselbe nur schwach sauer oder neutral ist, sich ein Niederschlag bildet, selbst dann, wenn keine Spur von Albumin zugegen ist. Der Niederschlag besteht aus phosphorsauren Erden, die in dieser Form durch's Auge kaum vom coagulirten Albumin zu unterscheiden sind. Der Zweifel lässt sich jedoch leicht beseitigen, wenn man der Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, einige Tropfen verdünnter Salzsäure zusetzt und umschüttelt; bestand die Ausscheidung aus Phosphaten, so werden sich diese bald lösen und die Flüssigkeit klar werden; war sie jedoch Albumin, so wird sie nicht verschwinden.

Haben wir uns so von der Gegenwart des Albumins überzeugt, so geben noch die Niederschläge, die durch Salpetersäure und Sublimatlösung erzeugt werden, eine weitere Bestätigung.

Digitized by Google

Anhang.

Von den übrigen Proteinstoffen kommt noch zuweilen Faserstoff vor, der sich, besonders bei heftigen Entzündungen der Nieren und Harnwege, in grösseren Klumpen abscheidet. Ein solcher Harn enthält aber immer auch Blut und ist in Folge dieses auch eiweisshaltig. Die eigenthümlichen schlauchartigen Harncylinder, die *Frerichs* für platt gedrückte Faserstoffgerinnsel ansieht, werde ich bei den Sedimenten behandeln.

Einzelne Fälle sind auch beobachtet, wo der Harn Fibrin theils als gallertartige Masse, theils als körnige oder fadenziehende Klümpchen abschied.

Casein ist mit Bestimmtheit noch nicht im Harn nachgewiesen.

Es gehen jedoch zuweilen Proteinstoffe in den Harn über, die in ihren Eigenschaften nicht mit den gewöhnlichen übereinstimmen. So beschreibt *Bence Jones (Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 67. S. 97—105)* einen Fall, wo er in dem Harn eines an «Knochenerweichung» leidenden Mannes, neben den Harncylindern eine eigenthümliche eiweissartige Substanz gefunden hat, die sich dadurch auszeichnete, dass sie in kochendem Wasser löslich war, und durch Salpetersäure niedergeschlagen sich beim Erwärmen wieder auflöste, aber beim Erkalten wieder ausschied. Durch ihr Verhalten zu den oben beim Albumin besprochenen Reagentien, als Essigsäure, Blutlaugensalz und concentrirte Salzsäure, zeigte sie sich ohne Zweifel als eine Proteinsubstanz, doch können wir sie, ihres abweichenden Verhaltens zu Wasser und Salpetersäure wegen, nicht für Albumin oder Casein halten, wenigstens so lange nicht, als bis es etwa gelungen ist, Albumin oder Casein künstlich in diese eigenthümliche Modification überzuführen.

§ 9.
Harnzucker, Krümelzucker.

Zusammensetzung.

	In 100 Theilen:	
Wasserfrei: Kohlenstoff	40,00	Krystallisirt: 36,36
Wasserstoff	6,66	7,07
Sauerstoff	53,34	56,57
	100,00	100,00
Formel:	$C^{12} H^{12} O^{12}$	$C^{12} H^{12} O^{12} + 2$ aq.

A. *Vorkommen.* Der Krümelzucker, der mit dem Harnzucker ganz identisch ist, findet sich bekanntlich im Pflanzenreich sehr verbreitet. Aber auch im Thierreich kommt derselbe theils normal, theils bei Krankheiten in verschiedenen Flüssigkeiten vor. So findet er sich immer in dem Inhalt des Dünndarms und Chylus nach dem Genusse zucker- oder amylumhaltiger Nahrung; auch im Blute ist derselbe normal von *Lehmann* nachgewiesen. Im ganz gesunden Zustande geht er jedoch wohl nicht in den

Digitized by Google

Harn über, wenigstens sprechen mehrere Versuche von *Lehmann* dafür; in anderen Krankheiten, ausser Diabetes, findet er sich ebenfalls wohl nur höchst selten, tritt aber bei diesem auch immer vermehrt im Blute auf.

B. *Microscopisches Verhalten.* Der Harnzucker krystallisirt meist in verworrenen Massen, die als warzenförmige Conglomerate erscheinen, und aus blumenkohlartig gruppirten Blättchen bestehen. Diese Blättchen haben einen rhombischen Habitus. Erfolgt die Ausscheidung aus seiner Lösung schnell, so zeigt er sich, auch unter dem Microscop gesehen, nicht in Blättchen, sondern in unregelmässigen gestreiften, rundlichen Massen.

C. *Chemisches Verhalten.* Der reine Krümelzucker ist weiss, geruchlos, schmeckt lange nicht so süss wie Rohrzucker und ist auch in Wasser weniger löslich wie dieser. Die Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und lenkt das polarisirte Licht nach rechts ab. In Alkohol ist er ziemlich leicht, in Aether gar nicht löslich. Setzt man den krystallisirten Krümelzucker längere Zeit einer Temperatur von 100° aus, so verliert er sein Krystallwasser. (2 Aeq.) — Der Rohrzucker zeigt zum polarisirten Licht ein gleiches Verhalten; seine wässerige Lösung hat ein Drehungsvermögen nach rechts und stimmt er hierin mit dem krystallisirten Krümelzucker bis auf die Stärke der Ablenkung überein. Erwärmen wir jedoch die wässerige Lösung des Rohrzuckers längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so geht der Zucker in die Modification des Fruchtzuckers über, deren Lösung ein Drehungsvermögen nach links hat. Ich habe dieses eigenthümliche Verhalten angeführt, weil man diese Eigenschaft des Zuckers zur quantitativen Bestimmung benutzt hat, indem man aus der mehr oder weniger starken Ablenkung gleich grosser Volumina Zuckerlösung, auf den Gehalt derselben schliesst. Es versteht sich von selbst, dass die Grade der Ablenkung vorher durch Lösungen von genau bekanntem Gehalt bestimmt sein müssen.

2. Erhitzt man den Krümelzucker auf 140°, so verwandelt er sich in Caramel. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt er saure Destillationsproducte und hinterlässt eine voluminöse glänzende, schwer verbrennliche Kohle.

3. In Berührung mit stickstoffhaltigen Körpern, besonders Casein, geht er in die Milchsäure- und später Buttersäuregährung über. Im Harn geht er schon bei mittlerer Temperatur, schneller bei 25 bis 40°, in eine Säure über, die nach *Lehmann* aber nicht Milchsäure ist.

4. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert der Fruchtzucker Oxalsäure und Zuckersäure.

5. Mit mehreren Basen geht der Krümelzucker eigenthümliche Verbindungen ein, sogenannte Saccharate.

a. *Krümelzuckerkali.* $2\,KaO + C^{12}H^{12}O^{12}$. Lässt sich leicht erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Zucker mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol vermischt. Die Verbindung schlägt sich sogleich in weissen Flocken nieder, die an der Luft zusammenkleben, zerfliessen und Kohlensäure anziehen.

Digitized by Google

b. *Krümelzuckerkalk.* Behandelt man eine Zuckerlösung mit überschüssigem Aetzkalk, filtrirt die Lösung und versetzt das Filtrat mit Alkohol, so scheidet sich diese Verbindung als eine weisse Masse aus.

c. *Krümelzucker mit Kochsalz.* Vermischt man eine Lösung von Krümelzucker mit einer Lösung von Kochsalz und überlässt das Gemisch an der Luft der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt die Verbindung in grossen farblosen, vierseitigen Doppelpyramiden. Diese Krystalle sind hart, leicht pulverisirbar, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Sie enthalten 13,3% Chlornatrium.

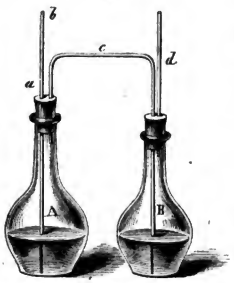
6. Erwärmt man eine Lösung von Krümelzucker mit Kali- oder Natronlauge, so färbt sich dieselbe schön braunroth, und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein stechend süsslicher Geruch.

7. Verdampft man einige Tropfen einer Krümelzuckerlösung im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und lässt wieder eintrocknen, so nimmt der Fleck jetzt eine intensiv schwarze Farbe an.

8. Versetzt man eine Zuckerlösung mit etwas Aetzkali und mit einigen Tropfen einer schwefelsauren Kupferoxydlösung, so bildet sich entweder kein Niederschlag, oder ein entstandener löst sich zu einer schön blauen Flüssigkeit wieder auf. Erwärmt man dies Gemisch, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst orangegelb, trübt sich bald, und endlich scheidet sich ein schön rother Niederschlag von Kupferoxydul aus. Das Kupferoxydsalz ist also durch die alkalische Zuckerlösung reducirt.

9. Bringt man Zuckerlösung in einem kleinen Kolben mit etwas Hefe zusammen, so wird bald eine Gährung, besonders in einer mittleren Temperatur von 12—25°, eintreten. Man kann den Verlauf sehr gut in beistehendem Apparat beobachten.

Fig. 1.



A ist ein kleiner Glaskolben, worin man die Zuckerlösung mit der Hefe zusammenbringt; durch die Gasleitungsröhre *c* steht derselbe mit einem Gläschen *B* in Verbindung, das zur Hälfte mit Kalk- oder Barytwasser angefüllt ist. Die Röhre *a* wird oben durch ein Wachskügelchen *b* verschlossen. Erwärmt man das Gemisch in *A* auf die angegebene Temperatur, so wird sich die Zuckerlösung nach kurzer Zeit trüben; sie beginnt bedeutend zu schäumen und es entwickeln sich sehr regelmässige Gasblasen. Diese sind Kohlensäure und werden beim Durchgang durch das Baryt- oder Kalkwasser dieses bald unter Ausscheidung von kohlensaurem Baryt oder Kalk trüben und fällen. Hört die Gasentwickelung endlich auf, so wird die Flüssigkeit in *A* klar,

Digitized by Google

hat ihren süssen Geschmack verloren und dafür einen weinigen angenommen. Der Zucker ist zersetzt in Alkohol und Kohlensäure.

10. Tränkt man ein rein wollenes Gewebe (Merino) mit einer Lösung von Zinnchlorid (1 Th. Zinnchlorid, 2 Th. Wasser), und bringt auf das so präparirte und wieder getrocknete Zeug einen Tropfen einer Zuckerlösung, so wird sich diese Stelle beim Erwärmen auf 100° intensiv schwarz färben. Diese Reaction ist bei reinen Zuckerlösungen sehr empfindlich, kann jedoch leicht zu Täuschungen Veranlassung geben, da auch andere Körper aus der Classe der Kohlenhydrate diese Verwandlung in eine schwarze glänzende Masse, bei gleicher Behandlung wie Zucker, erleiden.

D. *Erkennung.* Der sicherste Beweis für die Gegenwart des Zuckers im Harn ist immer seine Darstellung in reiner Form. Man kann dazu folgende Wege einschlagen:

I. Man verdampft eine Portion Harn im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz und lässt den Rückstand stehen, wo nach längerer Zeit der Zucker in warzigen gelblichen Massen herauskrystallisiren wird. Man befreit ihn durch Behandlung mit absolutem Alkohol vom Harnstoff und den extractiven Materien, zieht darauf aus dem Rückstand den Zucker durch kochenden Weingeist aus, und lässt diese Lösung verdunsten. Der Zucker wird ziemlich rein zurückbleiben und lässt sich vom anhängenden Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht befreien.

II. *Methode von Lehmann.* Man bereitet sich zuerst durch Abdampfen des Harns und Extrahiren mit Alkohol eine weingeistige Lösung. Diese verdampft man bis zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und sättigt diese Lösung mit Kochsalz. Nach dem Verdunsten wird die Chlornatriumverbindung des Zuckers krystallisiren, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren in wasserhellen Krystallen erhält. Diese löst man in Wasser und fällt vorsichtig mit schwefelsaurem Silberoxyd. Der Niederschlag von Chlorsilber wird abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet; durch Extraction mit Alkohol erhält man den Zucker chemisch rein.

Abgesehen davon, dass diese Darstellungen nur gelingen, sobald der Harn einigermassen erhebliche Mengen von Zucker enthält, so kommen doch auch Fälle vor, in denen der Zucker vollkommen unkrystallisirbar ist, und sich durch seine Eigenschaft, das polarisirte Licht nach links zu drehen, deutlich von dem Krümelzucker unterscheidet. In solchen Fällen bleibt der Harnrückstand immer syrupartig und zeigt keine Spur von Krystallisation. Zur Erkennung des Zuckers bedienen wir uns also hauptsächlich folgender Reactionen:

1. Man fülle eine Proberöhre halb mit Harn und versetze denselben mit kaustischer Natronlauge. Wird sich hierdurch ein erheblicher Niederschlag abscheiden, so filtrirt man denselben ab und fügt dem Filtrat so lange eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu, als sich der zuerst entstandene Niederschlag noch wieder löst; zu grosse Mengen sind zu vermeiden, besonders wenn man nur geringe Zuckermengen ver-

Digitized by Google

muthet. Bei Gegenwart von Zucker wird sich aus dieser Mischung schon nach einigem Stehen ein rother Niederschlag absetzen, augenblicklich jedoch, sobald man die Flüssigkeit bis zum Kochen erwärmt. Langes Kochen ist zu vermeiden, da auch andere Stoffe, besonders eiweissartige, aus einer alkalischen Kupferlösung, aber erst bei sehr langem Kochen, etwas Oxydul ausscheiden. Ein Albumingehalt ertheilt der Flüssigkeit beim Kochen eine violette, fast schwarze Farbe (Bildung von Schwefelkupfer), daher ich es immer vorziehe einen Harn, der Albumin enthält, zuvor durch Aufkochen und Filtriren davon zu befreien.

Ist der Harn sehr arm an Zucker, so bereitet man sich durch Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol ein weingeistiges Extract, löst dieses in Wasser und macht damit die oben beschriebene Reaction. Fällt auch hier die Reaction noch nicht entscheidend aus, so fälle man den Zucker aus der alkoholischen Lösung durch eine gleichfalls alkoholische Lösung von Aetzkali; das gefällte Kalisacharat giebt in Wasser gelöst jetzt mit Kupfervitriol die schönste Reaction. Wendet man bei Spuren von Zucker den ursprünglichen Harn an, so soll die Reaction oft dadurch verdeckt werden, dass das bei Einwirkung von Kali auf den Harnstoff sich bildende Ammoniak, etwa sich ausscheidendes Kupferoxydul wieder auflöst. *(Archiv d. Pharm. B. 62. S. 294.)* Bei selbst noch sehr geringen Mengen ist dies jedoch nicht der Fall.

2. Eine andere Portion Harn fülle man in ein ziemlich langes aber enges Proberöhrchen, setze etwas Aetzkalilauge zu und erhitze nun den oberen Theil der Flüssigkeitssäule zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker wird sich dieser Theil braunroth färben, während der untere seine ursprüngliche Farbe behält. Es lassen sich so die geringsten Farbenveränderungen noch sehr deutlich wahrnehmen. Die Reaction ist als bestätigender Versuch sehr zu empfehlen.

3. Endlich kann man auch noch eine Portion nach der in 9 beschriebenen Methode in Gährung versetzen, indem man ihn mit Hefe in einem Kölbchen bei angemessener Temperatur zusammenbringt. Dieser Versuch dauert lange und kann unter Umständen auch zu Täuschungen Veranlassung geben, da auch normaler Harn mit Hefe in Berührung nach einiger Zeit Kohlensäure entwickelt. *(Jacquemert, Annales de Chim. et Phys. trois. Sér. 1843, pag. 149—151.)*

Alle übrigen Reactionen werden durch die angeführten überflüssig und können, da sie nicht zuverlässige Resultate geben, nur zu bestätigenden Versuchen benutzt werden.

§ 10.

Gallenstoffe.

Es möge hier am Platze sein, zuvor einige Worte über die Galle selbst, ihren physikalischen Character, so wie ihre chemische Zusammen-

Digitized by Google

setzung vorauszuschicken. Was zuerst die Farbe der Galle betrifft, so finden wir hier, besonders beim Menschen, die grössten Verschiedenheiten: vom Blassgelben bis zum Schwarzen durchläuft sie alle Nüancen. Ebenso variabel ist auch ihre Consistenz; in den meisten Fällen erscheint sie als fadenziehendes Liquidum, das beim Umschütteln dem Seifenwasser ähnlich schäumt; zuweilen ist sie theerartig, in anderen Fällen wieder ganz dünnflüssig. Es geht hieraus hervor, dass auch das spec. Gewicht der Galle nicht constant sein kann, dagegen ist ihr Geschmack immer intensiv und anhaltend bitter. Lassen wir Galle längere Zeit an der Luft stehen, so geht sie in eine ähnliche Gährung wie der Harn über. Ihre physikalischen Eigenschaften werden hierdurch sehr modificirt; sie wird missfarbig, bildet an der Oberfläche ein infusorielles Häutchen, nimmt einen ekelhaft stinkenden Geruch und stark alkalische Reaction an. Untersuchen wir sie in diesem Stadium unter dem Microscop, so finden sich, ebenso wie beim Harn, die schönen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Was ihre chemische Zusammensetzung betrifft, so enthält die Galle ausser einer Menge unorganischer Körper, als Natron, Kali, Kalk, Magnesia, Eisen, meistens gebunden an Schwefelsäure und Phosphorsäure, besonders zwei organische Natronsalze, das taurocholsaure und glycocholsaure Natron. Diese beiden Salze sind die eigentlich wesentlichen Gallenbestandtheile. Ausserdem ist sie reich an Farbstoffen und Fett; unter letzterem ist besonders das Cholestearin zu bemerken, während die Farbstoffe, ähnlich denen des Harns, in verschiedenen Modificationen vorkommen.—Von diesen Bestandtheilen liefern die Taurochol- und Glycocholsäure eigenthümliche Spaltungs- und Zersetzungsproducte, von denen besonders die Cholsäure, Choloidinsäure, das Glycocoll und Taurin zu bemerken sind. Obgleich nun die oben genannten Säuren schon zuweilen im Körper diese Zersetzungen erleiden sollen, so sind die letztgenannten Producte doch bis jetzt noch nicht isolirt im Harn aufgefunden, dagegen enthält derselbe, besonders bei Leberleiden, häufig die Glycochol- und Taurocholsäure nebst den verschiedenen Modificationen des Farbstoffs.

1. Gallenfarbstoff.

Zusammensetzung unbekannt.

A. *Vorkommen.* Der Gallenfarbstoff findet sich, wie schon angegeben, in der Galle in verschiedenen Modificationen; wir treffen ihn ferner in den Darmcontentis, so wie auch in den Excrementen an. Pathologisch, besonders in den höheren Graden der Gelbsucht, erscheint er in fast allen Flüssigkeiten des Körpers, ja geht sogar in die Gewebe über.

B. *Chemisches Verhalten.* In chemischer Hinsicht ist uns der Gallenfarbstoff noch ein sehr wenig bekannter Körper. Der Schwierigkeit, ihn rein darzustellen, so wie seiner äussert leichten Zersetzbarkeit, ist es sicherlich zuzuschreiben, dass die mit ihm von verschiedenen Chemikern

Digitized by Google

angestellten Elementaranalysen nicht übereinstimmend ausgefallen sind. Er enthält Kohlenstoff und Stickstoff, scheint jedoch durch Einfluss von Licht, Säuren und Alkalien höher oxydirt zu werden, worin die verschiedenen Modificationen, in denen er uns entgegentritt, ihren Grund haben mögen. Unter diesen sind besonders zu merken:

a. *Cholepyrrhin (Gallenbraun).* Dieses ist jedenfalls die Form, in welcher uns die Gallenpigmente am häufigsten entgegentreten, und deren Urstoff es auch zu sein scheint. Das Cholepyrrhin bildet ein rothbraunes amorphes Pulver ohne Geschmack und Geruch, in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leichter löslich. In Alkalien ist es leicht löslich, und diese Lösungen nehmen an der Luft eine grünlichbraune Farbe an. Durch Salzsäure wird es aus der Kalilösung grün gefällt und scheint nun in die grüne Modification der Gallenpigmente übergegangen zu sein. Durch Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, so wie durch Fällung mit Säuren, geht der in frischer Galle enthaltene Farbstoff immer in die grüne Modification über. — Besonders wichtig ist das Verhalten des Cholepyrrhins zu Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält.

Versetzt man eine Lösung des Gallenbrauns mit rother rauchender Salpetersäure tropfenweise und ohne umzuschütteln, so bildet sich im unteren Theile der Flüssigkeit eine Zone, die durch Grün, Blau und Violett ins Rothe übergeht, dann aber schmutzig gelb wird; dabei ist jedoch der Farbstoff vollkommen verändert.

Chlor im Ueberschuss bleicht das Gallenbraun unter Abscheidung weisser Flocken; in geringer Menge und bei kurzer Einwirkung ruft es aber ähnliche Farbenerscheinungen hervor wie Salpetersäure.

b. *Biliverdin (Gallengrün)* ist die Modification, in welche das Cholepyrrhin oft übergeht und übergeführt werden kann. Es stellt eine geruch- und geschmacklose, dunkelgrüne amorphe Substanz dar, die in Wasser nicht, in Alkohol wenig und in Aether mit rother Farbe löslich ist. Salz- und Schwefelsäure lösen es mit grüner, Alkalien und Essigsäure dagegen mit gelbrother Farbe auf.

Fällt man eine Auflösung des Biliverdins mit Bleiessig und extrahirt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so ist dieser nach dem Filtriren grün tingirt.

Versetzt man eine Gallengrün enthaltende Flüssigkeit mit auflöslichem Albumin und dann mit Salpetersäure bis zur Coagulation, so ist der entstandene Niederschlag blaugrün.

Enthält ein Harn Cholepyrrhin, so lässt sich dieses durch Salpetersäure noch nach Verlauf mehrer Tage nachweisen, sobald man den Zutritt der Luft wohl abhält; erwärmt man den Harn jedoch in einer offenen Schale, so ist das Gallenbraun vollkommen in Biliverdin übergegangen, und lässt sich nun durch Salpetersäure nicht mehr erkennen, da letzteres die angeführte Reaction nicht giebt.

C. *Erkennung.* Ein Harn, der Gallenpigmente enthält, gleichgültig

Digitized by Google

ob Cholepyrrhin oder Biliverdin, ist immer stark tingirt, gesättigt braun, rothgelb, grünbraun, dunkel- bis grasgrün. Beim Umschütteln schäumt er stark und färbt ein eingetauchtes Stück Filtrirpapier gelb oder grünlich. — Bei der Untersuchung müssen wir immer auf beide Modificationen Rücksicht nehmen.

a. *Prüfung auf Cholepyrrhin.* Man fülle eine Portion Harn in ein unten spitz zulaufendes Reagenzgläschen und lasse nun, unter Vermeidung einer jeden Erschütterung, salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure zutreten und zwar in der Art, dass man die einzelnen Tropfen am Rande des Gläschens heruntergleiten lässt. Ist Cholepyrrhin zugegen, so wird sich in der Spitze des Glases, besonders an den Berührungsflächen der beiden Flüssigkeiten, eine Zone bilden, die durch Grün, Blau, Violett und Roth endlich in Gelb übergeht. Dieses Farbenspiel wird sich nach und nach durch die ganze Flüssigkeit verbreiten. Die zu gleicher Zeit erscheinende Gasentwickelung rührt vom zersetzten Harnstoff her, der bekanntlich durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff zerlegt wird. — Bleibt bei Spuren von Farbstoff die Reaction mit Salpetersäure allein aus, so wird sie noch deutlich eintreten, wenn man statt dieser ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure anwendet. — Hat dieser Versuch die Gegenwart des Cholepyrrhins nicht nachgewiesen, so prüfe man zweitens auf Gallengrün.

b. *Prüfung auf Biliverdin.* Man fälle eine Portion Harn mit Bleiessig, sammle den mehr oder weniger gefärbten Niederschlag auf einem Filter, wasche aus und trockne denselben. Getrennt vom Filter übergiesst man ihn mit Alkohol, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat (die Säuremenge richtet sich nach der Grösse des Niederschlages), und lässt unter Umschütteln einige Zeit stehen. Hat der Alkohol nach dem Filtriren sich grün tingirt, so kann man auf die Anwesenheit des Biliverdins schliessen.

2. Eine andere Portion Harn versetzt man mit Albumin und fügt nun Salpetersäure bis zur Coagulation hinzu. Bei Gegenwart von Biliverdin wird der Niederschlag eine blaugrüne Farbe haben.

3. Enthält der Harn schon Albumin, so schlägt *Heller* folgende Methode vor: In ein Becherglas gebe man einige Gramm Salzsäure und schütte von dem fraglichen Harn tropfenweise so lange zu, bis das Albumin zu coaguliren beginnt, sodann setze man unter Umrühren Salpetersäure zu; war Gallenfarbstoff zugegen, so wird eine deutlich grüne Farbe hervortreten.

2. Gallensäuren.

§ 11.

Der Ausgangspunct aller in der Galle vorkommenden Säuren ist die stickstofffreie Cholsäure. In ihrem reinen Zustande krystallisirt sie in farb-

Digitized by Google

losen, glänzenden Tetraëdern, seltener in Quadratoctaëdern. In Wasser ist sie schwer löslich, leicht jedoch in Alkohol, und auch von 27 Theilen Aether wird sie aufgenommen. Während sie aus alkoholischer Lösung in Tetraëdern krystallisirt, schiesst sie aus aetherischer in rhombischen Tafeln an. *(Funke, Taf. V, Fig. 2.)* Die Lösungen röthen Lacmus stark.

Erhitzt man die krystallisirte Cholsäure über 195°, so verliert sie unter Abgabe von 1 Aeq. Wasser ihre krystallinische Beschaffenheit und geht in einen harzähnlichen Körper, Choloidinsäure, über. Dieselbe Zersetzung erleidet sie durch längeres Kochen mit Salzsäure.

Dies Zersetzungsproduct der Cholsäure, die Choloidinsäure, stellt rein eine vollkommen amorphe, weisse, harzige Masse dar, die in Wasser nicht, in Aether wenig, aber leicht in Alkohol löslich ist. Beim Erwärmen auf 150° schmilzt die Choloidinsäure, geht aber bei 295° unter Abgabe von 3 Atomen Wasser in einen andern Körper, das Dyslysin, über.

In der normalen frischen, unzersetzten Galle finden sich jedoch diese beiden Säuren nicht isolirt, sondern die Cholsäure ist darin immer verbunden mit stickstoffhaltigen Körpern, mit dem Taurin und Glycocoll. Wir können die Taurochol- und Glycocholsäure als Paarungen der Cholsäure mit den ebengenannten Körpern betrachten.

1. *Taurocholsäure.* Diese in der Galle, an Natron gebunden, vorkommende Säure ist bis jetzt noch nicht krystallisirt dargestellt. In ihrem nicht ganz reinen Zustande bildet sie ein weisses amorphes, stark hygroscopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslich ist. Behandelt man die Taurocholsäure längere Zeit in der Siedhitze mit Aetzkali, so zerfällt sie in Cholsäure, die sich mit dem Kali verbindet, während Taurin frei wird; nimmt man statt Kali Salzsäure, so erleidet sie dieselbe Spaltung, die Cholsäure wird jedoch nicht als solche abgeschieden, sondern durch die Einwirkung der heissen Salzsäure sogleich in die harzige Choloidinsäure verwandelt.

Das abgeschiedene Taurin krystallisirt in farblosen, regelmässigen sechsseitigen Prismen mit vier- und sechsseitiger Zuspitzung. *(Funke, Taf. III, Fig. 4.)* Dieser Körper ist stickstoffhaltig und zeichnet sich durch einen Schwefelgehalt von 25% aus. In Wasser ist das Taurin leicht löslich, schwerer in Alkohol; die Lösungen verhalten sich vollkommen indifferent gegen Pflanzenfarben.

2. *Glycocholsäure.* Kommt ebenfalls, an Natron gebunden, in der normalen Galle vor. Die Glycocholsäure krystallisirt in äusserst feinen Nadeln *(Funke, Taf. IV, Fig. 6)*, wodurch sie sich wesentlich von der Taurocholsäure unterscheidet. In Wasser und Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Aether dagegen wenig löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie nicht, sondern scheidet sich beim Verdunsten als harzähnliche Masse aus; vermischt man die Lösung jedoch mit Wasser, so setzt sie sich nach und nach beim Verdampfen in Krystallen ab. Durch Kochen mit Aetzkali, Barytwasser oder auch Salzsäure erleidet sie ähn-

Digitized by Google

liche Zersetzungen wie die Taurocholsäure, Cholsäure oder Choloidinsäure werden unter Abscheidung von Glycocoll frei.

Das Glycocoll (Glycin, Leimzucker) lässt sich aus Leim durch Behandlung mit Mineralsäuren künstlich darstellen, ausserdem durch Zersetzung der Hippursäure, die wir als eine mit Glycocoll gepaarte Benzoësäure kennen gelernt haben. Das Glycin bildet farblose rhombische Prismen *(Funke, Taf. III, Fig. 5.)*, die hart und luftbeständig sind und fast so süss wie Rohrzucker schmecken. Der Körper enthält Stickstoff, aber keinen Schwefel.

Sämmtliche Gallensäuren, die gepaarten sowohl, wie auch die Cholsäure und Choloidinsäure, zeigen ein eigenthümliches, wohl characterisirendes Verhalten zu Schwefelsäure und Zucker, welches den Farbstoffen sowohl, wie dem Taurin und Glycocoll abgeht. Versetzt man nämlich die wässerige Lösung irgend einer Gallensäure mit wenigen Tropfen einer Zuckerlösung und darauf mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig purpurviolett.

Erkennung. Von den Gallensäuren sind nur die Taurochol- und Glycocholsäure im Harn aufgefunden, die einzelnen Spaltungsproducte dieser jedoch bis jetzt noch nicht. Oft finden sich aber grosse Mengen von Gallenfarbstoff, ohne dass irgend eine Säure nachgewiesen werden kann; zur Erkennung der letzteren dient uns immer das angeführte Verhalten zu Schwefelsäure und Zucker.

Zu diesem Zwecke verdampft man eine Portion Harn im Wasserbade bis fast zur Trockne, und extrahirt den gebliebenen Rückstand mit Alkohol. Den alkoholischen Auszug lässt man wieder verdampfen, löst das gebliebene Extract in wenig Wasser und bringt die Lösung in ein kleines Proberöhrchen. Dieser Flüssigkeit setzt man 2—3 Tropfen Zuckerlösung (1 Th. Zucker auf 4 Th. Wasser) zu und darauf reine, namentlich von schwefeliger Säure freie, concentrirte Schwefelsäure. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperatur nicht weit über 50° steigt. Bei Gegenwart von Gallensäuren wird sich die Flüssigkeit zuerst trüben, dann wird sie klar und zugleich gelb, bald darauf aber blass kirschroth, dunkel carminroth und endlich schön purpurviolett werden. Oft, besonders nach zu unvorsichtigem Zusatz der Schwefelsäure, wird die Reaction nicht sogleich erscheinen, sie tritt aber dann nach einigem Stehen sicher ein.

Ist der Harn frei von Albumin, so kann man auch mit dem ursprünglichen die Reaction machen, besser ist es jedoch immer, das alkoholische Extract anzuwenden. Ist aber Albumin zugegen, so muss es vollkommen zuvor entfernt werden, da dieses mit Zucker und Schwefelsäure eine ähnliche Färbung giebt wie Galle.

Endlich habe ich noch zu bemerken, dass ein Harn, der mit Salzsäure versetzt, das blaue Pigment abscheidet, mit Schwefelsäure allein schon eine ähnliche Färbung annimmt wie gallehaltiger. Ist die hierbei entstehende Farbe auch nicht so schön purpurviolett, so kann sie doch

Digitized by Google

leicht zu Irrungen führen. Durch Abdampfen wird jedoch der Farbstoff zersetzt, und verschwindet damit auch die obige Eigenschaft. Ich habe hier lange Gelegenheit gehabt, einen solchen Harn zu sehen.

Wohl in den seltensten Fällen wird das Material hinreichen, und es überhaupt von Interesse sein, die Frage zur Entscheidung zu bringen, welche der Gallensäuren im Harn vorhanden sind oder nicht. Es gehört diese Frage mehr ins Gebiet der Gallenanalysen, und begnüge ich mich damit, auf die von *Lehmann* beschriebene Methode *(Lehmann's physiolog. Chemie, Band 2, pag. 209)* zu verweisen.

§ 12.

Milchsäure.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	40,000
	Wasserstoff	5,555
	Sauerstoff	44,445
	Wasser	10,000
		100,000

Formel: $C^6 H^5 O^5 + HO$. Atomgewicht der wasserfreien Säure = 1012,5.

A. *Vorkommen.* Die Milchsäure findet sich in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten; normal erscheint sie besonders im Magensaft und dem Darminhalt. Ausserdem erscheint sie zuweilen im Blute, im Speichel, in saurer oder krankhaft veränderter Milch, in den Flüssigkeiten des Fleisches etc. Im Harn scheint sie normal nicht vorzukommen, sie zeigt sich jedoch in allen Fällen, wo die Zufuhr milchsaurer Salze zum Blute sehr gross ist; besonders ist dies der Fall nach dem Genuss von Nahrungsmitteln, die zur Bildung von Milchsäure Veranlassung geben können. Es geht daraus hervor, dass ihr Auftreten im Harn sehr variabel ist, so dass man zuweilen bei ein und demselben Individuum an einem Tage Milchsäure nachweisen kann, am andern dagegen nicht.

Lehmann hat gefunden, dass auch bei vermehrter Ausscheidung von oxalsaurem Kalk sich immer Milchsäure im Harn findet. Bei der sauren Gährung wird sie aus einem unbekannten Stoffe, vielleicht Extractivstoffe gebildet, daher nur frischer Harn zur Prüfung auf Milchsäure benutzt werden darf.

B. *Chemisches Verhalten.* Im reinen concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit dar, die bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren gebracht ist und einen stark sauern Geschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Bei 140° wird sie wasserfrei, zerfällt aber in höherer Temperatur in Lactid, Kohlensäure und andere Ver-

Digitized by Google

bindungen. Das Lactid löst sich in Alkohol auf und krystallisirt aus dieser Lösung in rhomboidalen Tafeln. Durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Kalkmilch geht es wieder in Milchsäure über, von der es sich in der Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von 1 Atom Wasser unterscheidet.

Characteristische Reactionen fehlen uns für die Milchsäure gänzlich, dagegen ist das microscopische Verhalten einiger ihrer Salze bezeichnend, und für die Erkennung derselben sehr wichtig.

1. *Milchsaurer Kalk.* Entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Milchsäure. Unter dem Microscop krystallisirt er büschelförmig in feinen Nadeln. Von diesen Büscheln sind immer zwei so mit ihren kurzen Stielen aneinander gelagert, dass sie in einander übergehenden Pinseln gleichen. *(Funke, Taf. II, Fig. 1.)*

2. *Milchsaures Zinkoxyd.* Entsteht durch Kochen von reinem Zinkoxyd mit Milchsäure. Bei schneller Ausscheidung erscheinen die Krystalle unter dem Microscop in Form kugeliger Nadelgruppen, die leicht von ausserordentlicher Schönheit zu erhalten sind. Lassen wir jedoch einen Tropfen einer Auflösung von milchsaurem Zinkoxyd allmählich verdunsten, so erscheinen uns die ersten Krystalle als beiderseits abgestumpfte Keulen. Diese Krystalle wachsen nach und nach, die beiden Enden verjüngen sich, während die Mitte bauchig hervortritt. Dieser eigenthümliche bauchige, tonnen- oder auch keulenförmige Habitus ist für das milchsaure Zinkoxyd sehr bezeichnend und characteristisch. *(Funke, Taf. II, Fig. 2.)*

3. *Milchsaures Kupferoxyd.* Durch Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Milchsäure, oder auch durch Zerlegung von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu erhalten. Das Salz krystallisirt in harten, schön himmelblauen Wärzchen. Ist die Verbindung jedoch aus künstlich bereiteter Milchsäure dargestellt, so sind die blauen oder grünen Krystalle von tafelförmig prismatischer Form. *(Funke, Taf. II, Fig. 3.)*

C. *Erkennung.* Um die Milchsäure im Harn mit Bestimmtheit nachzuweisen, muss sie zunächst in reiner Form dargestellt werden. Aber auch selbst als solche zeigt sie keine ausgezeichneten Eigenschaften, so dass nur die Elementaranalyse, eine Atomgewichtsbestimmung und endlich das Studium ihrer Salze zur Sicherheit führt. In den seltensten Fällen kann das Material zur Anstellung der ersten beiden Versuche hinreichen, daher wir zur Erkennung der Milchsäure immer das leicht und characteristisch krystallisirende Zinksalz benutzen. Zu seiner Darstellung operirt man wie folgt: Der Harn, der nur im frischen Zustande benutzt werden darf, wird bis fast zur Trockne im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure behandelt. Die hierdurch gebildeten oxalsauren Salze, sowie der oxalsaure Harnstoff bleiben ungelöst, dagegen befindet sich die Milchsäure neben Phosphor- und Salzsäure in Lösung. Digerirt man die erhaltene Lösung mit Bleioxyd, so wird in der Flüssigkeit nur milchsaures Bleioxyd aufgelöst bleiben, während Phosphorsäure

Digitized by Google

und Salzsäure mit Bleioxyd verbunden zurückbleiben. Entfernt man aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, so hat man eine Lösung von freier Milchsäure. Diese kocht man mit Zinkoxyd, filtrirt und lässt allmählich auf dem Objectgläschen krystallisiren. An dem tonnen- und keulenförmigen Habitus, besonders der im Wachsen begriffenen Krystalle, ist die Milchsäure leicht zu erkennen.

Sollte sich reichlich Material finden, so kann man folgenden von *Lehmann* angegebenen Weg zur Darstellung mehrer Salze einschlagen *(Lehmann, physiolog. Chemie, Band I, pag. 99)*: Man sättigt die wie vorhin dargestellte Milchsäure mit Barytwasser, entfernt den Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt, verdampft das Filtrat bis zur Syrupconsistenz, versetzt mit Alkohol, verdunstet wieder und lässt einige Zeit stehen. Den von etwa entstandenen fremden Krystallen abgegossenen Syrup löst man in Wasser und versetzt mit Gypslösung. Es bildet sich hierdurch milchsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt; letzteren filtrirt man ab und bringt das Filtrat zur Krystallisation, wo sich, neben Gypskrystallen, die beschriebenen Doppelbüschel des milchsauren Kalks leicht erkennen lassen.

Die ganze Menge des milchsauren Kalks löst man nun in starkem Alkohol und versetzt, ohne vorher zu filtriren, mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das überschüssig zugesetzte Kupfersalz, sowie den gebildeten, in Alkohol ebenfalls unlöslichen, Gyps filtrirt man ab und lässt ein Theilchen der milchsauren Kupferlösung unter dem Microscop krystallisiren. Die übrige Flüssigkeit concentrirt man stark durch Einkochen und stellt ein Zinkstäbchen hinein; ist Milchsäure zugegen, so wird sich dieses bald mit weissen Krystallen von milchsaurem Zinkoxyd bedecken, die ebenfalls der microscopischen Untersuchung zu unterwerfen sind. Endlich kann man noch die Lösung des Zinksalzes mit Zinnchlorür fällen. Das erhaltene Zinnsalz bildet Drusen, die Gruppen ineinander geschobener dicker rhombischer Tafeln bilden. — In den wenigsten Fällen wird, wie gesagt, hinlänglich Material vorhanden sein, um diesen complicirten Weg einschlagen zu können, daher man sich mit der zuerst beschriebenen Darstellung des milchsauren Zinkoxyds begnügt. Nichts desto weniger kann er zur Uebung dienen, um sich die verschiedenen Formen der milchsauren Salze einzuprägen, wobei man sich jedoch zu erinnern hat, dass künstlich erhaltene Milchsäure andere Krystalle bildet, als die aus thierischen Flüssigkeiten abgeschiedene, daher man nur mit letzterer operiren darf.

§ 13.

Fette.

A. *Vorkommen.* Der Gehalt eines Harns an Fett ist eine nicht gar häufig vorkommende Erscheinung, aber selbst im ganz normalen Zustande soll er sich zuweilen finden, obgleich die Menge immer nur sehr gering ist.

Digitized by Google

Der eigenthümliche, zuweilen vorkommende Milchharn (Urina chylosa) verdankt seine Trübung und Färbung nicht darin suspendirtem Fett, sondern, wie *Lehmann* angiebt, einer Anzahl von Eiterkörperchen. — Bei Krankheiten, die mit schneller Abmagerung verbunden sind, finden sich jedoch Fettbläschen im Harn.

Microscopisches Verhalten. Das Fett im freien Zustande lässt sich unter dem Microscop sehr leicht erkennen. Was zuerst die Fetttropfen betrifft, so erscheinen sie uns als platte Scheiben, die ein ausserordentliches Lichtbrechungsvermögen besitzen; dabei haben sie dunkle, ziemlich unregelmässige Contouren. Häufig bemerkt man, dass die einzelnen Tropfen unter dem Microscop zusammenfliessen, wodurch sie sich von Fettbläschen, die vollkommen sphärisch sind, unterscheiden. Die Fettzellen haben eine rundliche glatte, zuweilen durch gegenseitigen Druck polyëdrische Form. Die Oberfläche besitzt ebenfalls starkes Lichtbrechungsvermögen; bei durchfallendem Licht sind die Contouren scharf und dunkel, sobald man sie aber bei auffallendem Lichte sieht, erscheinen die Ränder silberglänzend und die Mitte der Zellen weisslich. Es gelingt leicht, solche Zellen durch Druck zum Zerplatzen zu bringen, ihr Inhalt fliesst dann aus, und dabei nimmt die Oberfläche ein mehr oder weniger runzliches Ansehen an.

B. *Chemisches Verhalten.* Die Fette lassen sich bekanntlich als salzartige Verbindungen betrachten, aus denen jedoch bis jetzt die Basis noch nicht isolirt dargestellt ist. Denn scheidet man aus irgend einem Fett die Säure ab, so verwandelt sich die freigewordene Base sogleich durch Wasseraufnahme in einen indifferenten Körper, der jede basische Eigenschaft verloren hat. Der wichtigste dieser indifferenten Körper ist das Glycerin oder Oelsüss, welches verbunden mit Oleïn-, Margarin- und Stearinsäure die am häufigsten vorkommenden Fette bildet.

2. Die meisten Thierfette sind weich und schmierig, obgleich einige fester, andere ganz flüssig auftreten. Ihre Farbe ist gelblich oder weiss, und dabei besitzen sie in frischem Zustande weder Geschmack noch Geruch. Characteristisch ist die Eigenschaft, Papier etc. durchscheinend zu machen (Fettfleck). In Wasser, worauf sie schwimmen, sind sie unlöslich, werden jedoch besonders von Aether mit grosser Leichtigkeit aufgenommen.

3. Behandelt man ein eigentliches Fett mit Aetzkali etc., so wird es zersetzt, verseift, die Fettsäure verbindet sich mit dem Alkali zu Salzen (Seifen), während die Fettbase als Glycerin ausgeschieden wird.

4. Alle Fette, aus denen Glycerin abgeschieden werden kann, entwickeln beim Erhitzen einen eigenthümlichen stechenden, die Augen stark reizenden Geruch. Es beruht dieses auf der Bildung einer flüchtigen Verbindung, des Acroleins, welches als Zersetzungsproduct des Glycerins auftritt. Das menschliche Fett ist ein Gemenge von margarin- und ölsaurem Glycerin.

Digitized by Google

C. *Erkennung.* Da Fett im Harn nicht allein selten, sondern auch nur in höchst geringer Menge vorkommt, so ist natürlich an eine Trennung und Einzelerkennung der verschiedenen Species nicht zu denken, und müssen wir uns damit begnügen, es als solches aufzufinden und zu erkennen. Das microscopische Verhalten ist so characteristisch und bezeichnend, dass Jeder, der nur einmal einen Fetttropfen gesehen hat, ihn auf den ersten Blick wiedererkennen wird. Wir versuchen daher immer zuerst, es nach den oben angeführten Eigenschaften unter dem Microscop zu erkennen. Gelingt dieses nicht, so dampft man eine Portion Harn im Wasserbade zur Trockne ab, setzt den Rückstand noch einige Zeit einer Temperatur von 110° aus und übergiesst ihn nun so oft mit kleinen Portionen Aether, als dieser noch etwas aufnimmt. Diese erhaltene ätherische Lösung wird nun sämmtliches Fett enthalten und dasselbe beim Verdunsten, was am besten in einem Cylinderglăschen geschieht, zurücklassen. Den Rückstand kann man darauf zuerst unter dem Microscop und, so weit das Material reicht, auch chemisch prüfen. Die Erzeugung von Fettflecken auf feinem Papier, so wie das Verhalten in der Hitze (Entwickelung von Acrolein) lassen keine Verwechselung mit irgend einem andern Körper zu.

Unorganische Bestandtheile.

Ausser den bis jetzt angeführten organischen normalen und abnormen Körpern, enthält ein jeder Harn gewisse unorganische Stoffe in grösserer oder geringerer Menge, die uns beim Abdampfen des Harns, und Glühen des Rückstandes als Asche zurückbleiben. In der Asche finden wir also den ganzen Gehalt dieser Bestandtheile, mit Ausnahme etwa vorhanden gewesenen Ammoniaks, welches sich natürlich bei der hohen Temperatur verflüchtigt hat. Durch den Process der Verkohlung haben sich die unorganischen Stoffe jedoch nicht allein anders unter einander gruppirt, sondern sie haben auch, unter dem Einflusse der Kohle und des Sauerstoffs der Luft, Oxydationen und Reductionen erlitten, so dass sie also in der Asche in anderen Verbindungen enthalten sind, als wie sie im ursprünglichen Harn aufgelöst waren. Steigern wir die Hitze bei einer solchen Einäscherung zu hoch, so können merkliche Mengen ein oder des anderen Stoffes sich verflüchtigen und so der ferneren Bestimmung entziehen. — Wir haben ferner im Harn saures phosphorsaures Natron, dasselbe befindet sich beim Abdampfen und Glühen innig gemischt mit Kohle im Rückstand; glühet man aber diese Masse stark, so wird durch die Kohle ein Theil der Phosphorsäure zu Phosphor reducirt, welcher sich ebenfalls verflüchtigen wird.

Digitized by Google

Es mag dieses hinreichen, um schon jetzt darauf aufmerksam zu machen, wie vorsichtig eine derartige Einäscherung auszuführen ist; das Nähere werde ich jedoch erst im zweiten Theile besprechen.

An unorganischen Basen enthält der Harn besonders Natron, Kali, Kalk und Magnesia theilweise verbunden, besonders was die ersten beiden betrifft, mit Harn- und Hippursäure, aber auch mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Ausser diesen finden sich geringe Mengen von Eisen und Kieselsäure, endlich, besonders im alkalischen Harn, auch Ammoniak. Freie Gase enthält der Harn, ausser einer geringen Menge Kohlensäure, nicht; pathologisch kommt jedoch zuweilen Schwefelwasserstoff vor. Die Gesammtmenge der im Harn enthaltenen feuerbeständigen Salze differirt bei verschiedenen Personen und unter verschiedenen pathologischen Umständen sehr. So kommen bei Männern Schwankungen von 9,96 Grm. bis 24,50 Grm., bei Frauen 10,28 bis 19,63 vor. *Lehmann* fand in seinem Harn bei gemischter Kost täglich 15,245 Grm. (schwankend zwischen 9,653 und 17,284 Grm.).

Die einzelnen im Harn vorkommenden Salze sind nun folgende.

§ 14.

Chlornatrium.

A. *Vorkommen.* Sämmtliches im Harn vorkommendes Chlor können wir an Natrium gebunden annehmen. Die Menge des ausgeschiedenen Kochsalzes ist bei verschiedenen Personen und zu verschiedenen Tageszeiten wechselnd. *Hegar* hat in einer Inauguralabhandlung Beobachtungen über die Schwankungen des Kochsalzgehaltes an 8 Personen mitgetheilt, deren Ergebnisse kurz folgende sind: Im Durchschnitt belief sich das in 24 Stunden ausgeschiedene Chlornatrium auf 10,46 Grm. Am Nachmittage ist die Chlorausscheidung am stärksten, in der Nacht sinkt sie dagegen bedeutend und steigt wieder am Morgen. Körperliche Bewegung vermehrt, leichte Störung der Gesundheit vermindert die Ausscheidung ziemlich schnell. Durch Wassertrinken steigt der Gehalt bald, vermindert sich dann aber später um so mehr. Nach Biergenuss ist die Chlormenge ausserordentlich gering. Was die Gesammtmenge des in 24 Stunden ausgeschiedenen Kochsalzes betrifft, so sind von der Angabe *Hegar's* die neuesten Beobachtungen von *Bischoff* etwas abweichend. *(Bischoff, der Harnstoff, 1853. Seite 23.)* Derselbe hat in seinem eignen Harn die Mengen in 24 Stunden zwischen 8,64 und 24,84 Grm. gefunden, wovon er als Durchschnitt 14,73 angiebt.

In manchen Krankheiten wird die Menge des Kochsalzes ausserordentlich verringert und zwar in allen, wobei reichliche Exsudate aus dem Blute abgeschieden werden. *Redtenbacher* sah in Lungenentzündungen die Chlormengen oft bis zum Minimum verringert, so dass selbst in einzelnen Fällen durch Silber gar keine Trübung mehr zu bemerken war. Andere

Digitized by Google

Beobachter haben diese Erscheinung wenigstens nicht in dem Grade wie *Redtenbacher* angiebt, wahrgenommen.

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Kochsalz krystallisirt unterm Microscop in ausgezeichnet schönen, treppenförmigen, regelmässigen Würfeln. Eigenthümlich ist die Modification, welche dasselbe erleidet, sobald es aus einer Lösung anschiesst, die zugleich Harnstoff enthält; die gewöhnlichen Würfel verwandeln sich nämlich dadurch in octaëdrische und tetraëdrische Formen. Man hat früher diese Eigenthümlichkeit des Kochsalzes benutzt, um kleine Mengen von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten aufzufinden. Es hat sich jedoch gefunden, dass selbst reines Kochsalz, besonders wenn dasselbe in sehr kleinen Krystallen sich ausscheidet, sehr complicirte Combinationen des regulären Systems annimmt, was noch mehr der Fall ist, sobald der Lösung organische Stoffe beigemischt sind, daher man dieses Mittel, um Harnstoff zu entdecken, jetzt verlassen hat.

C. *Chemisches Verhalten.* Das Kochsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und ertheilt der Lösung einen sehr salzigen Geschmack. Uebergiesst man reines, gröblich zerschlagenes, krystallisirtes Steinsalz mit Wasser, so löst sich bei 12—24° und, wenn die Flüssigkeit unter Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen wird, eine unveränderliche Menge Salz auf. In 10 CC. dieser klar filtrirten Lösung fand *Liebig* und Andere, im Mittel von vielen sehr gut übereinstimmenden Bestimmungen 3,184 Grm. Kochsalz. Wir werden hiervon bei den quantitativen Bestimmungen mehrfach Gebrauch machen.

2. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in allen Flüssigkeiten, die Chlornatrium enthalten, einen weissen käsigen, in Salpeter- und Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber.

3. Erwärmt man Chlornatrium mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe und seinem Geruch leicht erkannt werden kann.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Chlornatrium sogleich einen in Säuren fast unlöslichen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel).

5. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Chlornatrium mit einer gleichfalls concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so setzen sich die beiden Salze schnell um; es bildet sich salpetersaures Natron und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von Sublimat (Quecksilberchlorid). Ganz dieselbe Zersetzung erfolgt auch in verdünnten Lösungen, nur scheidet sich dabei der gebildete Sublimat nicht aus, sondern bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wir haben beim Harnstoff gesehen, dass in einer Lösung desselben, sobald dieselbe schwach sauer oder neutral ist, durch salpetersaures Quecksilberoxyd ein Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd entsteht. Sublimat erzeugt dagegen in sauren oder neutralen Lösungen keine Fällung. — Es wird nach dieser Vorausschickung leicht sein, folgende Reaction zu verstehen, die *Liebig*

Digitized by Google

zur quantitativen Bestimmung des Chlornatriums im Harn benutzt hat: Entfernt man aus einem Harn durch Zusatz von salpetersaurem und ätzendem Baryt den Gehalt von Phosphor- und Schwefelsäure, und macht man das alkalische Filtrat mit Salpetersäure wieder neutral oder sehr schwach sauer, so ist diese Flüssigkeit eine schwach saure Auflösung von Kochsalz neben Harnstoff. Versetzen wir dieselbe nun tropfenweise mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so wird an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein weisser Niederschlag entstehen, der jedoch beim Umrühren der Flüssigkeiten wieder verschwindet. Der zuerst entstandene Niederschlag ist die Verbindung von Harnstoff-Quecksilberoxyd. Da aber Kochsalz in der Flüssigkeit ist, so wird das zugesetzte salpetersaure Quecksilberoxyd sogleich in Sublimat verwandelt, welcher Harnstoff bekanntlich in schwach saurer Lösung nicht fällt. Der zuerst entstandene Niederschlag verschwindet daher und die Flüssigkeit wird so klar wie zuvor. Dieses Reactionsspiel wird sich nun so oft und so lange in derselben Art wiederholen, bis sämmtliches vorhandene Kochsalz, zur Ueberführung des tropfenweise zugesetzten salpetersauren Quecksilberoxyds in Sublimat, verbraucht ist. Endlich hört dies auf, ein weiterer Tropfen der Quecksilberlösung wird kein Kochsalz mehr finden, wodurch es in Sublimat verwandelt werden kann, und nun einen bleibenden Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd erzeugen. Kenne ich den Gehalt der bis zu diesem Punkt zugesetzten Quecksilberlösung, so lässt sich mit Leichtigkeit daraus die vorhanden gewesene Menge Kochsalz berechnen, da 1 Aeq. Quecksilberoxyd gerade 1 Aeq. Chlornatrium bedarf. (Ausführung siehe im zweiten Abschnitt.)

D. *Erkennung.* Zur Erkennung des Kochsalzes im Harn dient uns immer die angegebene Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Harn enthält aber Phosphorsäure, und auch diese giebt mit Silberoxyd einen Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd, der jedoch in Salpetersäure auflöslich ist, während Chlorsilber dadurch nicht gelöst wird. Wir müssen daher bei der Prüfung eines Harns auf Chlor, demselben entweder vor oder nach dem Zusatz der Silberlösung, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zufügen; in ersterem Falle wird alsdann das phosphorsaure Silberoxyd sich nicht niederschlagen, im zweiten aber sich sogleich wieder lösen, und nur das Chlorsilber in käsigen Flocken zurückbleiben.

§ 15.

Schwefelsaure Salze.

A. *Vorkommen.* Ueber den Gehalt des Harn an schwefelsauren Salzen sind unter *Voyel's* Leitung in neuester Zeit vielfache Versuche angestellt. Es hat sich aus diesen Bestimmungen ergeben, dass ein Erwachsener durchschnittlich in 24 Stunden 2,094 Grm. Schwefelsäure entleert. In der Verdauungszeit steigt die Menge der ausgeschiedenen Schwefelsäure, sinkt

Digitized by Google

etwas in der Nacht und erreicht ihr Minimum in den Vormittagsstunden. Durch reichliches Wassertrinken wird die Ausscheidung auf kurze Zeit vermehrt, sinkt aber später um so mehr *(Gruner)*. Eingenommene schwefelsaure Salze werden in den folgenden 18—24 Stunden durch den Harn vollständig wieder ausgeschieden. Auch reiner Schwefel vermehrt den Schwefelsäuregehalt des Harns. Ueber die Ausscheidung bei verschiedener Nahrung hat *Lehmann* mehrere Beobachtungen gemacht. Er entleerte bei gemischter Kost ungefähr täglich 7,026 Grm., dagegen bei 12 Tage hindurch fortgesetzter rein animalischer im Durchschnitt 10,399 Grm. und bei rein vegetabilischer Kost durchschnittlich nur 5,846 Grm. Schwefelsäure. Krankhafte Zustände üben ebenfalls häufig auf die Schwefelsäureexcretion einen entschiedenen Einfluss aus, wodurch dieselbe oft vermehrt, oft verringert wird.

B. *Erkennung.* Die Schwefelsäure giebt bekanntlich mit Barytsalzen einen selbst bei ausserordentlicher Verdünnung noch sichtbaren, in allen Säuren unlöslichen Niederschlag. Bei der Prüfung eines Harns auf Schwefelsäure machen wir daher denselben, aus ähnlichen Gründen wie beim Chlornatrium angegeben, mit Salpetersäure oder auch Salzsäure stark sauer und versetzen ihn nun mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt; ein entstehender Niederschlag (schwefelsaurer Baryt) deutet mit Gewissheit auf die Anwesenheit der Schwefelsäure. Nimmt man hierzu immer ein gleiches Volum Harn, z. B. 10 CC., und versetzt denselben mit gleichen, aber hinreichenden Mengen von Chlorbaryum und Salzsäure, so lässt der entstehende mehr oder weniger starke Niederschlag eine approximative Schätzung des Gehalts an vorhandener Schwefelsäure wohl zu. (Siehe den dritten Abschnitt.)

§ 16.

Saures phosphorsaures Natron.

A. *Vorkommen.* Dieses Salz findet sich nach *Liebig's* Versuchen ohne Zweifel im Harn, und ist auch in den meisten Fällen die Hauptursache der sauren Reaction desselben. Ueber den Gehalt des Harns an Phosphorsäure sind besonders von *Breed (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78. pag. 150)* vielfache Bestimmungen ausgeführt. In 24 Stunden wurden im Mittel von mehreren Personen 3,765 Grm. bis 5,180 Grm. Phosphorsäure ausgeschieden. Vermehrtes Getränk steigert die Ausscheidung um ein Geringes, jedoch nach *Winter* nur in den ersten 3—4 Stunden. *Winter* hat auch gefunden, dass des Nachts bedeutend mehr Phosphorsäure ausgeschieden wird als des Morgens, am meisten des Mittags; denn nach Aufnahme von Nahrungsmitteln steigt die Phosphorsäuremenge sehr erheblich, was sowohl *Winter* wie *Breed* beobachteten. In krankhaftem Zustande sind die Schwankungen, wie leicht begreiflich, ziemlich bedeutend; sie sollen nach *Heller* ziemlich gleichen Schritt mit denen der Sulphate halten.

Digitized by Google

B. *Chemisches Verhalten.* Das saure phosphorsaure Natron ist in Wasser leicht löslich und ertheilt demselben eine saure Reaction. Beim Glühen für sich zerlegt es sich nicht, mischt man es jedoch vorher sehr innig mit Kohle, oder glüht man es zusammen mit organischen Stoffen, so wird ein Theil der Phosphorsäure reducirt, es bildet sich Phosphor, welcher sich sogleich verflüchtigt.

2. Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt erzeugen in der Lösung von phosphorsaurem Natron einen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, der in Säuren leicht löslich ist.

3. Mit Kalk und Magnesia bildet die Phosphorsäure in Wasser unlösliche Verbindungen, die jedoch selbst in Essigsäure ohne Zersetzung löslich sind. Im Harn finden wir den phosphorsauren Kalk und die phosphorsaure Magnesia in Auflösung, und zwar durch die freie Säure oder die sauren Salze derselben. Neutralisiren wir aber den Harn mit Ammoniak, so fällt der phosphorsaure Kalk unverändert nieder, die phosphorsaure Magnesia aber nimmt Ammoniak auf und erscheint im Niederschlage als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Hierauf beruht auch die Bildung dieser, im alkalischen Harn als Sediment vorkommenden Verbindung. Die alkalische Reaction eines Harns rührt in den meisten Fällen von kohlensaurem Ammoniak her, entstanden durch Zersetzung des Harnstoffs; sobald sich aber dieses gebildet hat, verschwindet die freie Säure des Harns, und die Erdphosphate können nicht mehr in Lösung gehalten werden. Der phosphorsaure Kalk scheidet sich alsdann amorph, die phosphorsaure Magnesia aber in schönen Krystallen, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, aus.

4. Eisenchlorid giebt in den durch freie Essigsäure sauren Lösungen phosphorsaurer Salze einen gelblich weissen gelatinösen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Diese Verbindung ist in allen Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure auflöslich, daher eine Lösung, aus der wir die Phosphorsäure durch Eisenchlorid fällen wollen, keine freie Säure ausser Essigsäure enthalten darf. Ist jedoch irgend eine andere freie Säure zugegen, so setzt man der Flüssigkeit vor der Fällung mit Eisenchlorid essigsaures Natron und freie Essigsäure zu, wodurch die Lösung in eine essigsaure übergeführt wird, worin nun das phosphorsaure Eisenoxyd unlöslich ist. Wir benutzen diese Reaction zur Titrirung der Phosphorsäure nach *Liebig*.

5. Mischt man eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht sogleich ein weisser voluminöser Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der jedoch beim Stehen in der Flüssigkeit bald krystallinisch wird. — Sublimat dagegen lässt sich mit dem phosphorsauren Natron mischen, ohne dass eine Trübung entsteht. — Setzt man daher zu einer Mischung von phosphorsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxyd, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzauflösung, so

Digitized by Google

setzt sich das phosphorsaure Quecksilberoxyd sogleich mit dem Chlornatrium um, es bildet sich Sublimat und phosphorsaures Natron. Sublimat verändert aber phosphorsaures Natron nicht und daher wird die Flüssigkeit, indem der entstandene Niederschlag wieder verschwindet, hell und klar.

Liebig hat hierauf ein Verfahren gegründet, um den Gehalt an Quecksilberoxyd in salpetersaurer Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. 1 Aeq. phosphorsaures Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Umsetzung genau 1 Aeq. Chlornatrium, und kennt man also die Menge des zugesetzten Chlornatriums, so erfährt man dadurch den Quecksilbergehalt der geprüften Lösung.

Wir bedienen uns dieser Methode zur Darstellung der titrirten Quecksilberlösungen für die Kochsalz- und Harnstoffbestimmung nach *Liebig*.

§ 17.

Phosphorsaure Kalk- und Talkerde.

Wie schon oben angegeben, finden sich diese beiden Erdphosphate im sauren Harn in Auflösung, werden jedoch, sobald wir denselben alkalisch machen, ausgeschieden. Nehmen wir zur Prüfung auf Erdphosphate immer ein gleiches Volum Harn, wie z. B. bei der Schwefelsäure 10 CC., so lässt sich auch hier, aus der Menge des durch Zusatz eines Alkalis entstandenen Niederschlages, ein ungefährer Schluss auf ihre vorhandene Menge machen. Ich werde im dritten Abschnitt auf ein von *Benecke* hierzu angegebenes Verfahren zurückkommen.

Der Gehalt des normalen so wie pathologischen Harns an Erdphosphaten ist sehr schwankend, und hat besonders *Benecke* hierüber unendlich viele Versuche angestellt. (S. *Benecke, der phosphorsaure und oxalsaure Kalk, Göttingen 1850.*) *Lehmann* fand bei gemischter Kost im Harn von 24 Stunden durchschnittlich 1,093 Grm. Erdphosphate, dagegen giebt *Lecanu* Schwankungen von 0,029 bis 1,960 Grm. in 24 Stunden an. Es scheint die Menge der ausgeschiedenen Erdphosphate sehr von der Natur und Menge der genossenen Nahrung abzuhängen, so finden sich z. B. bei rein animalischer Kost bedeutend mehr als bei vegetabilischer. *Lehmann* entleerte bei ersterer, die er 12 Tage lang fortsetzte, im Durchschnitt 3,562% in 24 Stunden.

Erkennung. Die Erkennung der Phosphorsäure im sauren Harn unterliegt keinen Schwierigkeiten; der sogleich durch Ammoniak entstehende Niederschlag von ausgeschiedenen Erdphosphaten lässt über die Anwesenheit dieser nicht in Zweifel. Ob aber der Harn ausser der mit dem Kalk und der Magnesia niedergefallenen Phosphorsäure noch andere enthält, findet man leicht, sobald man den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt, und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit einer geringen Menge Eisenchlorid prüft; ein hierdurch entstehender gelblich

Digitized by Google

weisser Niederschlag wird uns den übrigen Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen geben. In einem alkalischen Harn finden wir die Erdphosphate im Sediment, und wird darüber bei diesen die Rede sein.

§ 18.

Eisen.

Das Eisen findet sich meistens in äusserst geringer Menge in der Harnasche, jedoch fehlt es auch häufig im Harn ganz gesunder Personen. Enthält ein Harn Blut, so gelingt es leichter, Eisen in der Asche nachzuweisen; man hat dieses Factum benutzt, um in Fällen, wo durchs Microscop keine Blutkörperchen mehr zu finden waren, ihre Gegenwart nachzuweisen. Unsicher ist dieser Schluss aber in mancher Beziehung, da auch nach dem Gebrauch von Eisenpräparaten der Harn häufig solche Mengen enthält, dass sich das Eisen unmittelbar durch unsere gewöhnlichen Reagentien zu erkennen giebt; in anderen Fällen ist es jedoch wieder nur in geringer Menge in der Asche aufzufinden.

Erkennung. Zur Auffindung und Erkennung des Eisens wählt man immer die Asche des Harnrückstandes. Dieselbe wird in wenig Salzsäure aufgelöst, und die Lösung zweckmässig in zwei Theile getheilt. Die erste Hälfte kocht man mit einem Tropfen Salpetersäure und versetzt darauf mit Schwefelcyankalium; bei den geringsten Mengen von Eisen wird die Flüssigkeit eine röthliche Farbe annehmen, die bei grösseren Mengen tief dunkelroth wird. Bei Spuren von Eisen sieht man die Färbung am deutlichsten, wenn man das Röhrchen auf eine weisse Unterlage stellt und von oben hineinsieht. Setzt man statt Schwefelcyankalium zu der zweiten mit Salpetersäure gekochten und verdünnten Flüssigkeit Blutlaugensalz, so werden sich nach einigem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau abscheiden. Ist die Eisenmenge bedeutender, so fällt sogleich das Berlinerblau mit schöner Farbe nieder.

§ 19.

Ammoniaksalze.

Die Auffindung des Ammoniaks im normalen Harn ist mit den grössten Schwierigkeiten verbunden, und geht aus *Lehmann's*, *Liebig's* und *Scherer's* Versuchen hervor, dass man Ammoniaksalze praeexistirend im normalen Harn kaum annehmen darf. Findet man in einem durch Wärme abgedampften normalen Harn Ammoniak, so ist dieses erst das Product einer Zersetzung. — Es ist ja hinlänglich bekannt, wie leicht sich das Harnpigment umwandelt, und auch den Harnstoff in seine Zersetzung mit hineinzieht. Concentrirt man normalen, sauer reagirenden Harn in einer Retorte bei möglichst niedriger Temperatur, so wird man im übergehenden Destillate immer Ammoniak finden, während der zurückbleibende concen-

Digitized by Google

trirte Harn oft stärker Lacmus röthet wie zuvor. Diese befremdende Erscheinung lässt sich auf folgende Art erklären: Das im Harn vorhandene saure phosphorsaure Natron wirkt in der Wärme zersetzend auf den Harn- und Farbstoff ein, wodurch sich phosphorsaures Natron-Ammoniak bildet. Dieses Salz hat aber die Eigenschaft, schon bei 100° Ammoniak abzugeben und sich wieder in saures phosphorsaures Natron zu verwandeln; es wirkt also, so lange das Verdunsten dauert, auf die genannten Stoffe ein und der Harn kann daher immer seine saure Reaction behalten, während im Destillat viel Ammoniak ist.

Versetzt man normalen, durch Frost concentrirten, Harn mit Alkohol und Platinchlorid, so fällt nur Kaliumplatinchlorid, aber kein Platinsalmiak nieder, wovon *Lehmann* ebenfalls den Beweis geliefert hat.

Dass sich im krankhaften alkalischen Harn Ammoniak findet, braucht kaum angeführt zu werden, aber auch im sauren pathologischen, z. B. beim Typhus, hat *Lehmann* sich von der Gegenwart des Ammoniaks überzeugt.

§ 20.

Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff findet sich zuweilen, aber doch nur in seltenen Fällen, im Harn. Seine Gegenwart lässt sich sehr leicht dadurch erkennen, dass ein mit Bleizuckerlösung getränktes und wieder getrocknetes Stückchen Papier geschwärzt wird. Man macht den Versuch am sichersten auf folgende Weise: Mit dem auf Schwefelwasserstoff zu prüfenden Harn füllt man ein kleines Becherglaschen bis zur Hälfte und bedeckt dasselbe mit einem Uhrglase, an dessen untere Seite man ein Stückchen Bleipapier mit einem Tropfen Wasser befestigt hat. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs wird sich das Papier alsobald, besonders beim gelinden Erwärmen des Harns, bräunen oder schwärzen. Ausserdem giebt sich der Schwefelwasserstoff auch schon durch seinen stinkenden Geruch nach faulen Eiern leicht zu erkennen.

Zufällige Bestandtheile.

§ 21.

Es umfasst dieser Abschnitt die Veränderungen, welche Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden. Es leuchtet auf den ersten Blick ein, von welcher Wichtigkeit das Studium dieser Veränderungen ist, da es uns eine Einsicht verschafft in die Mannigfaltigkeiten des thierischen Stoffwechsels, in die Maschine des animalischen Organismus. Um jedoch auf

Digitized by Google

diesem Wege zu allgemeinen Resultaten zu gelangen, sind natürlich sehr grosse Reihen von Untersuchungen nöthig, die bis in die kleinsten Specialitäten genau durchgeführt werden müssen. *Wöhler* hat in Gemeinschaft mit *Frerichs* diesen Gegenstand bearbeitet und uns in einer längeren Arbeit seine Resultate mitgetheilt. *(Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 335. Zeitschrift für Physiologie. Bd. 1. S. 305.)*

Bevor ich zu den einzelnen Stoffen übergehe, mögen die folgenden Thatsachen erst angeführt werden:

Es versteht sich im Allgemeinen von selbst, dass nur diejenigen Stoffe in den Harn übergehen können, die erstens nicht als Nahrungsmittel dienen, zweitens in Wasser löslich sind und keine Neigung haben, mit den organischen oder unorganischen Materien des Thierkörpers unlösliche Verbindungen einzugehen. Es gelingt daher aus diesen Gründen leicht, die meisten löslichen Alkalisalze unverändert im Harn wieder zu finden. Bieten wir dem Körper jedoch einen nicht oxydirten Stoff, der aber Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen, so finden wir ihn oxydirt im Harn wieder; ein solcher ist z. B. das Schwefelnatrium, welches immer als schwefelsaures Natron in den Harn übergeht. Alle Stoffe aber, die mit den Materien des Thierkörpers unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehen, wie z. B. die meisten Metalle mit den Proteinstoffen, erscheinen nur dann im Harn wieder, wie *Orfila* gefunden hat, wenn sie in sehr grossen Mengen dem Thierkörper gereicht werden.

Viele organische Stoffe sehen wir wieder beim Durchgang durch den Körper dieselben Veränderungen erleiden, die wir künstlich mit ihnen vornehmen können. Andere werden wieder so vollkommen oxydirt, dass es nicht gelingt, sie oder ihre Zersetzungsproducte im Harn nachzuweisen; dagegen geben wieder manche Sauerstoff ab und erscheinen als niedere Oxydationsstufen im Harn.

Endlich ist noch die Länge der Zeit zu bemerken, die ein Stoff gebraucht, um in den Harn überzugehen. Es lässt sich in der Regel annehmen, dass leichtlösliche Substanzen schnell wieder aus dem Körper durch den Harn entfernt werden, jedoch scheint auch die Individualität einigen Einfluss hierauf auszuüben; so hat *Lehmann* beobachtet, dass nach einer Gabe von 10 Gran Jodkalium, bei manchen Personen schon nach 24 Stunden keine Spur von Jod mehr im Harn gefunden werden konnte, bei anderen jedoch oft noch nach 3 Tagen.

Wir wollen die Veränderungen der einzelnen Stoffe jetzt betrachten:

1. Kohlensaure Alkalien erscheinen immer als solche im Harn wieder, obgleich ein Theil durch die freie Säure des Magensaftes gesättigt sein muss. Sie machen den Harn entweder neutral oder alkalisch.

2. Organische Säuren, als Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsteinsäure, Bernsteinsäure, Gallussäure, gehen nach *Wöhler,* sobald sie dem Körper im freien Zustande gereicht werden, unverändert in den Harn über.

Digitized by Google

3. Neutrale pflanzensaure Alkalien werden im Organismus ebenso oxydirt, als wenn man sie in Sauerstoffgas verbrennt. Sie erscheinen daher als kohlensaure Salze wieder, machen den Harn alkalisch, mit Säuren brausend, und bewirken eine Ausscheidung von phosphorsauren Erden. Wirken die Salze zugleich abführend oder werden sie neben viel animalischer Nahrung genommen, so wird der Harn im ersteren Falle oft gar nicht, im zweiten weniger leicht alkalisch. Ausserdem üben auch noch andere Umstände, namentlich Krankheiten, einen Einfluss auf diese gewöhnlichen Erscheinungen aus.

4. Harnsäure setzt sich im lebenden Organismus auf ähnliche Weise um, wie es künstlich durch Bleisuperoxyd (§ III. 3.) bewerkstelligt werden kann. Es bildete sich aus der Harnsäure beim Durchgang durch den Körper Harnstoff und Oxalsäure, wahrscheinlich auch Allantoin, doch konnte von *Wöhler* die Gegenwart des letzteren nicht nachgewiesen werden. Ein Genuss von Harnsäure oder harnsauren Salzen vermehrt daher die Menge von Harnstoff und oxalsaurem Kalk im Harn. Nachdem ich mehrere Tage hinter einander meinen Harn microscopisch auf Kalkoxalat mit negativen Resultaten untersucht hatte, gelang es mir, in einem Morgenharn eine reichliche Menge der bekannten Krystalle von oxalsaurem Kalk zu finden, nachdem ich Abends zuvor 3—4 Grm. harnsaures Ammoniak eingenommen hatte.

5. Freies Jod verbindet sich im Körper mit Natron und erscheint als Jodnatrium wieder.

6. Lösliche Barytsalze lassen sich, in ziemlich grossen Dosen genommen, im Harn wiederfinden.

7. Das Ammoniak der Ammoniaksalze geht meistens unverändert in den Harn über. Die Angaben von *Bence Jones*, dass Ammoniak im Harn als Salpetersäure aufzufinden sei, haben sich als unrichtig herausgestellt. *(Jaffé, Journ. f. practische Chemie. 1853. pag. 238.)*

8. Kaliumeisencyanid erscheint reducirt als Kaliumeisencyanür wieder.

9. Rhodankalium geht schnell und selbst nach Anwendung kleiner Mengen in den Harn über.

10. Gerbsäure wird in Gallussäure verwandelt und erscheint als solche wieder.

11. Benzoësäure verwandelt sich in Hippursäure. Ich habe zu verschiedenen Malen ziemlich grosse Quantitäten Benzoësäure, bis zu einer Drachme, eingenommen und aus dem darauf gelassenen Harn Hippursäure dargestellt. Der Uebergang in Hippursäure geht ohne alle Unbequemlichkeiten vor sich, wenigstens habe ich nicht die geringsten Störungen des Wohlbefindens bemerkt.

12. Chinin lässt sich nach dem Gebrauch nicht allzu kleiner Dosen leicht wiederfinden.

13. Harnstoff geht unverändert über.

Digitized by Google

14. Theein und Theobromin sind im Harn nicht wieder zu entdecken.

15. Anilin ist von *Wöhler* nicht wieder gefunden.

16. Alloxantin scheint sich nach *Wöhler* in Harnstoff und andere Stoffe zu zerlegen.

17. Allantoïn geht nicht in den Harn über, bewirkt auch keine Vermehrung des oxalsauren Kalks.

18. Amygdalin liess sich nicht mit Bestimmtheit wieder auffinden; dagegen enthält der Harn nach *Lehmann* und *Ranke* erhebliche Mengen von Ameisensäure.

19. Salicin wird wie durch Oxydationsmittel zersetzt; der Harn enthält Salicylwasserstoff, Salicylsäure, Saligenin, aber keinen Zucker und keine Phenylsäure.

20. Aetherisches Bittermandelöl verwandelt sich ohne Vergiftungssymptome (sobald dasselbe völlig blausäurefrei ist) in Hippursäure.

21. Die meisten Farb- und Riechstoffe gehen unverändert oder wenig modificirt in den Harn über. *Wöhler* fand wieder die Pigmente von Indigo, Krapp, Gummigutt, Rhabarber, Campescheholz, Rüben und Heidelbeeren, ferner die Riechstoffe von Valeriana, Knoblauch, Asa foetida, Castoreum, Safran und Terpenthin. Er fand dagegen nicht wieder: Campher, Harze, brenzliches Oel, Moschus, Alkohol, Aether, Coccusroth, Lacmus, Saftgrün und Alkannafarbstoff.

Harnsedimente.

§ 22.

Wir haben oben in § 1 die eigenthümlichen Zersetzungen betrachtet, welche der normale Harn erleidet, sobald wir ihn längere Zeit sich selbst überlassen. Diese Veränderungen, die wir mit dem Namen der sauren und alkalischen Gährung bezeichneten, sie scheinen mit der Bildung und Ausscheidung der Harnsedimente im innigen Zusammenhange zu stehen, und *Scherer* hat durch seine schönen Beobachtungen diesen Punct ins Klare gebracht. *(Annal. d. Chemie u. Pharm., Band 42, pag. 171.)*

Bleiben wir zuerst einmal bei dem am häufigsten vorkommenden Sediment, dem harnsauren Natron stehen. Wir beobachten nicht selten, dass Harn, der frisch gelassen ganz klar ist, dieses Sediment nach kurzer Zeit ausscheidet. Man könnte daher annehmen, die Menge des harnsauren Natrons im Harn sei so vermehrt, dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur es nicht mehr aufgelöst erhalten kann. Es sprechen dafür wirklich die Umstände, dass sowohl nach Zusatz eines weniger concentrirten Harns,

Digitized by Google

als auch durch Erwärmen das Sediment in den meisten Fällen wieder aufgelöst werden kann. Allein häufig bleibt der Harn auch noch klar, wenn lange seine Temperatur sich mit der der Luft in's Gleichgewicht gesetzt hat, und die Ausscheidung des Sedimentes erfolgt dann erst in 12—24 Stunden; ferner hat *Becquerel* häufig gefunden, dass nicht sedimentirender Harn mehr harnsaure Salze enthält, als sedimentirender. Die Ursache der Ausscheidung des harnsauren Natrons muss also noch eine andere sein, und diese glaubt *Lehmann* in dem farbigen Extractivstoff gefunden zu haben, der auch nach *Scherer's* Beobachtungen die Ausscheidung der freien Harnsäure als Sediment verursacht. Es ist nach Ersterem eine Thatsache, dass durch den farbigen Extractivstoff die Löslichkeit des harnsauren Natrons vermehrt wird, und dass ferner die Zersetzung des Pigmentes auf die ganze Constitution des Salzes einen Einfluss ausübt. Wir haben schon oben gesehen, wie sehr die Farbstoffe des Harns zur Zersetzung, besonders bei Berührung mit der Luft, geneigt sind, wodurch immer eine geringe Menge freier Säure gebildet wird. Exponiren wir daher ein ursprünglich farbloses, von freier Harnsäure freies, Sediment der Luft, so fällt zuerst die schön rothe Färbung auf, die das feuchte Sediment auf dem Filter angenommen hat, und versuchen wir nun dasselbe in Wasser zu lösen, so wird mehr oder weniger Harnsäure in schönen Krystallen zurückbleiben. Es ist dies leicht dadurch zu erklären, dass die, durch Zersetzung des anhängenden Pigmentes, gebildete freie Säure dem harnsauren Natron etwas Base entzogen hat, und dadurch Harnsäure abgeschieden ist, während die abfiltrirte Flüssigkeit nicht alkalisch, sondern neutral reagirt. *Lehmann* glaubt hieraus für die Entstehung dieses Sedimentes den Schluss ziehen zu dürfen, dass im Harn einfach harnsaures Natron gelöst sei, welches aber, sobald sich durch Zersetzung der Pigmente etwas freie Säure gebildet habe, eine Zerlegung erleide, indem ihm Base entzogen wird, und das ursprünglich neutrale Salz sich jetzt als saures harnsaures Natron abscheidet. Es spricht dafür der Umstand, dass das gewöhnliche Sediment in den meisten Fällen aus saurem harnsauren Natron besteht.

Die Bildung des Harnsäuresediments hat *Scherer* jedoch durch die oben citirte Arbeit fast ausser allen Zweifel gesetzt; er hat den Beweis geliefert, dass wohl nur die Zersetzungen der Pigmente als Ursache anzusehen sind. In einem frischen Harn finden sich in den seltensten Fällen Sedimente von freier Harnsäure; wir wissen aber, dass jeder Harn bald mehr oder weniger schnell an Säure zunimmt, in die saure Gährung übergeht und nun Krystalle von freier Harnsäure absetzt. *Scherer* hat diesen Process zuerst beobachtet, und sind nach *Lehmann* daher Harnsäuresedimente Producte der Harnzersetzung ausserhalb des Körpers. Wie schon oben § 1 angegeben, zersetzt die durch Einwirkung des Blasenschleims auf die Harnfarbstoffe entstandene freie Säure die leicht zerlegbaren harnsauren Salze, verbindet sich mit deren Base und scheidet die Harnsäure

Digitized by Google

in Krystallen ab. Zu bemerken ist ferner, dass möglicher Weise bei diesem Gährungsprocesse **oxalsaurer Kalk** gebildet, oder wenigstens ausgeschieden wird, denn in den meisten Harnproben lassen sich, so lange sie frisch sind, Krystalle des Kalkoxalats nicht auffinden; sobald derselbe aber in Folge der sauren Gährung Harnsäure abzuscheiden beginnt, lassen sich unter dieser auch einzelne Krystalle von oxalsaurem Kalk auffinden. Die Bildung der Oxalsäure scheint also mit der Harnsäureabscheidung in näherem Zusammenhange zu stehen.

Hat die saure Gährung endlich ihren höchsten Punct erreicht, so sehen wir nach Verlauf einiger Tage oder Wochen die Säure schwinden, und die Oberfläche des Harns sich mit Fadenpilzen, Conferven und Algen bedecken; die Reaction wird neutral, endlich alkalisch, die ausgeschiedenen Krystalle von Harnsäure verschwinden, und andere Sedimente treten an ihre Stelle. Das im Harn, durch Zersetzung des Harnstoffs, entstandene Ammoniak verursacht zuerst die Ausscheidung der **Erdphosphate**; und zwar scheidet sich der phosphorsaure Kalk als solcher, die phosphorsaure Magnesia aber verbunden mit Ammoniak in schönen Krystallen als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus. Zu gleicher Zeit verbindet sich aber auch ein Theil des Ammoniaks mit der vorhandenen Harnsäure, und erscheint im Sediment als harnsaures Ammoniak. Der Harn braust jetzt mit Säuren, ist kaum noch gelblich gefärbt, und das Pigment also zum grössten Theile zersetzt.

Diese alkalische Gährung, deren Ferment wieder der veränderte Harnschleim ist, folgt jedoch nicht immer nur nach vorhergegangener saurer Gährung, sondern kann unter gewissen Verhältnissen viel früher, und schon innerhalb der Harnblase eintreten, wovon uns das Vorkommen ursprünglich alkalischen Harns einen Beweis liefert, vorausgesetzt, dass derselbe nicht durch den Genuss pflanzensaurer Alkalien alkalisch geworden ist.

Scherer hat ferner zu beweisen gesucht, dass auch diese Gährungsprocesse, sobald sie schon in der Harnblase vor sich gehen, wesentlich zur Entstehung der Harnsteine mit beitragen.

Stellen wir nach dieser Vorausschickung die gewöhnlichen Sedimente noch einmal zusammen:

1. *Durch die saure Harngährung verursachte.* Als Ferment wirkt der Harnblasenschleim, der aus den Pigmenten freie Milch- und Essigsäure erzeugt, wodurch ausgeschieden werden:

1. Freie Harnsäure,
2. Saure harnsaure Salze (Natron etc.),
3. Oxalsaurer Kalk.

2. *Durch die alkalische Gährung verursachte.* Bildung von kohlensaurem Ammoniak im Harn, wodurch die Sedimente von freier Harnsäure wieder verschwinden und dagegen ausgeschieden werden:

Digitized by Google

1. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia,
2. Phosphorsaurer Kalk,
3. Harnsaures Ammoniak.

Zu gleicher Zeit bilden sich Infusorien, Pilze und Hefekügelchen.
Wir wollen jetzt zur Betrachtung der einzelnen Körper übergehen.

1. Nicht organisirte Sedimente.

§ 23.

Harnsäure.

Die Harnsäure findet sich als Sediment nur im stark sauren Harn, häufig begleitet von harnsauren Salzen, besonders von saurem harnsauren Natron. Sie ist als Sediment niemals farblos, zuweilen wohl blassgelb, gewöhnlich aber von hochgelber, orangerother oder brauner Farbe. Schon mit freiem Auge lässt sich ihre krystallinische Beschaffenheit leicht erkennen, und sehen wir sie unter dem Microscop, so zeigt sie die oben bei der Harnsäure § 3 besprochenen Formen. Vierseitige Tafeln oder sechsseitige Prismen von rhombischem Habitus, aus denen oft durch Abrundung der stumpfen Winkel spindel- und fassförmige Krystalle entstehen, sind für sie characteristisch. Sollte jedoch irgend eine gefundene Form in Zweifel lassen, so hat man nur nöthig, das Sediment auf dem Objectgläschen in einem Tropfen Kalilauge zu lösen und ein wenig Salzsäure zuzusetzen, worauf bald die gewöhnlichen Formen entstehen werden. Von beigemischen harnsauren Salzen trennt man sie durch Erwärmen und Filtriren; diese lösen sich auf, während freie Harnsäure auf dem Filter zurückbleiben wird. Endlich kann man sich noch auf chemischem Wege durch Anstellung der Murexid-Reaction überzeugen, wozu schon äusserst geringe Mengen von Harnsäure ausreichend sind. (Ausführung und Cautelen s. § 3.) *Taf. I, Fig. 2.*, *Taf. III, Fig. 1.* Fächerförmige Aggregate tafelförmiger Harnsäurekrystalle, wie sie *Funke* in seinem Atlas *Taf. XII, Fig. 5.* abgebildet hat, finden sich etwas seltener in Harnsedimenten.

§ 24.

Harnsaure Salze.

Befinden sich neben freier Harnsäure auch harnsaure Salze im Sediment, so lassen sich diese wie angegeben durch Erwärmen trennen; aus dem erkalteten Filtrat scheiden sie sich wieder aus. Sie finden sich, mit Ausnahme des harnsauren Ammoniaks, auch nur im sauren Harn. Ihre Farbe ist sehr wechselnd, besonders bei Zutritt der Luft, wodurch sie auch bekanntlich zersetzt werden. In den meisten Fällen sind sie grauweiss, weiss, rosaroth, braunroth bis purpurroth; dabei sehen sie oft organisirten Körpern, wie Blut, Eiter etc. sehr ähnlich, und lassen sich nur durchs Mi-

Digitized by Google

croscop von diesen unterscheiden, chemisch jedoch leicht durch ihr Verhalten zu Salpetersäure und Ammoniak (Murexidbildung), so wie durch ihre Löslichkeit in heissem Wasser.

1. *Saures harnsaures Natron* erscheint in den meisten Fällen als amorphes Pulver. Es krystallisirt in kurzen hexagonalen Prismen oder dicken sechsseitigen Tafeln, die sich gewöhnlich zu sternförmig gruppirten Massen vereinigen. Es löst sich schwer; 1 Theil bedarf 124 Th. kochenden und 1150 Th. kalten Wassers. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet es Krystalle von Harnsäure ab. Mit Kali erhitzt entwickelt es kein Ammoniak und hinterlässt beim Erhitzen einen weissen Rückstand, der, mit Wasser befeuchtet, rothes Lacmuspapier bläuet und mit Säuren braust. (Kohlensaures Natron.)

Taf. II, Fig. 1. Harnsediment aus harnsaurem Natron. *Taf. II, Fig. 4.* Sediment aus harnsaurem Natron, Harnsäure und Gährungspilzen bestehend, aus einem in saure Gährung beim Stehen übergegangenen Harn.

2. *Saures harnsaures Ammoniak.* Dieses Sediment findet sich nicht so häufig wie das saure harnsaure Natron. Gewöhnlich kommt es im alkalischen Harn, gemengt mit den Erdphosphaten vor. Unter dem Microscop erscheint es in kugeligen undurchsichtigen Massen, die eigenthümlich igelartig mit hervortretenden feinen Spitzen besetzt sind. Versetzt man es auf dem Objectgläschen mit einem Tropfen Salzsäure, so erscheinen sehr bald die bekannten Krystalle von Harnsäure. In heissem Wasser löst es sich auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus. Behandeln wir ein Theilchen mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak; mit Salpetersäure und Ammoniak giebt es aber, wie reine Harnsäure oder andere harnsaure Salze, die bekannte Murexid-Reaction. *Taf. II, Fig. 5 und 6.*

3. *Saurer harnsaurer Kalk.* Kommt nur selten und in geringer Menge vor. Er bildet ein weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches beim Glühen kohlensauren Kalk hinterlässt.

Erkennung. Die Erkennung harnsaurer Salze in einem Sediment ist in keiner Weise schwierig zu nennen. Bei weitem am häufigsten kommt das amorphe saure harnsaure Natron vor, seltner das Ammoniaksalz, welches jedoch immer, durch seine igelartige Kugelform, leicht zu entdecken ist. Haben wir uns ferner nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure, durch die entstehenden Krystalle der Harnsäure von der Anwesenheit eines harnsauren Salzes überzeugt, so sammelt man das ganze Sediment auf einem Filter. Eine Probe davon erhitzt man auf dem Platinblech bis zur Verkohlung, und prüft die rückständige Asche nach dem Befeuchten mit Wasser mittelst Curcumapapier; wird dieses gebräunt, so war Natron oder Kali zugegen. Den übrigen Theil erwärmt man mit Kalilauge; entweichen ammoniakalische, geröthetes Lacmuspapier bläuende Dämpfe, so deutet dieses auf die Anwesenheit des Ammoniaksalzes. Zum Ueberfluss kann man endlich auch noch mit einem Theilchen die Murexid-Reaction anstellen.

Digitized by Google

§ 25.

Oxalsaurer Kalk.

Zusammensetzung des Oxalsäurehydrats.

In 100 Theilen: Kohlenstoff	26,667
Sauerstoff	53,333
Wasser	20,000
	100,000

Formel: $C^2 O^3 + HO$.

A. *Vorkommen.* Obgleich die Oxalsäure im Pflanzenreich so sehr verbreitet ist, so findet sie sich doch im thierischen Organismus nur in höchst geringer Menge, und zwar immer gebunden an Kalk. Im Harn erscheint der oxalsaure Kalk sowohl normal wie pathologisch, und meistens als Sediment in ausgezeichneten Krystallen. Nach *Lehmann* dürfte jedoch auch oxalsaurer Kalk im frischen Harn, so wie er aus der Blase kommt, aufgelöst enthalten sein. Man kann sich nach ihm hiervon leicht überzeugen, wenn man den festen Abdampfs-Rückstand eines vorher filtrirten Harns mit nicht zu concentrirtem Spiritus auszieht, und das spirituöse Extract mit Aether schüttelt; nach dieser Operation wird man im alkoholischen Extracte ein in Wasser unlösliches Sediment bemerken, welches aus den schönsten Kalkoxalatkrystallen besteht. Der oxalsaure Kalk scheidet sich aus filtrirtem Harn erst nach längerem Stehen neben wenigen Harnsäurekrystallen aus. Ferner wird, sobald die saure Gährung des Harns beginnt, oxalsaurer Kalk in grösserer Menge ausgeschieden, und kann dann leicht im Sediment neben Harnsäure aufgefunden werden. § 22.

Ein Genuss von Harnsäure oder harnsauren Salzen vermehrt ebenfalls seine Menge im Harn.

Ueber das Vorkommen der Oxalsäure im pathologischen Harn hat besonders *Benecke* sehr viele Untersuchungen angestellt, die von nicht geringem Interesse sind. *(Benecke, der phosphors. und oxals. Kalk. Göttingen, 1850.)*

B. *Microscopisches Verhalten.* Künstlich dargestellter oxalsaurer Kalk, wie man ihn durch Fällung eines Kalksalzes mit oxalsaurem Ammoniak etc. erhält, erscheint unter dem Microscop in vollkommen amorphen Massen, in denen nicht eine Spur von Krystallisation zu bemerken ist. Scheidet er sich jedoch aus dem Harn als Sediment ab, so zeigt er ausgezeichnet characteristische Formen, die mit Leichtigkeit zu erkennen sind. Die Krystalle des oxalsauren Kalks erscheinen nämlich in Form kleiner zierlicher, glänzender, vollkommen durchsichtiger, das Licht stark brechender, scharfkantiger Quadratoctaëder, die mit Briefcouverten eine grosse Aehnlichkeit haben; unter diesen finden sich jedoch auch zuweilen einige sehr spitze. Ferner beschreibt *Benecke* in der oben citirten Schrift eigenthümliche sanduhrförmige Krystalle und andere, die als quadratische Säulchen mit pyramidalen Endflächen erscheinen. *(Benecke, Taf. I, Fig. 4 bis 10. Funke, Taf. I, Fig. 1.) Taf. I, Fig. 3.*

Digitized by Google

Aus nicht sedimentirendem Harn lassen sich leicht sehr schöne Oxalatkrystalle abscheiden, wenn man ihn mit einer verdünnten Lösung von oxalsaurem Ammoniak ohne Umrühren überschichtet; ich habe mir auf diese Art eine grosse Menge der schönsten Formen künstlich dargestellt.

Die Krystalle sind in Wasser unlöslich, von Essigsäure und Oxalsäure werden sie ebenfalls kaum angegriffen, von stärkern Mineralsäuren aber leicht gelöst.

C. *Chemisches Verhalten.* Die reine Oxalsäure krystallisirt mit 3 At. Wasser in farblosen rhombischen Prismen, schmeckt und reagirt sehr sauer und verwittert an warmer Luft. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

2. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 150—160° sublimirt das Oxalsäurehydrat unzersetzt in spiessigen Krystallen, zerfällt aber bei 170° in Kohlensäure, Kohlenoxydul und etwas Ameisensäure.

3. Die oxalsauren Salze zerfallen beim Glühen in Kohlensäure ohne eigentliche Abscheidung von Kohle; so geht der oxalsaure Kalk beim Abdampfen des Harns und Glühen des Rückstandes in kohlensauren über, und findet sich als solcher in der Asche.

4. Lösliche Baryt- und Kalksalze geben mit Oxalsäure amorphe Niederschläge von oxalsaurem Baryt und Kalk, die in stärkeren Säuren leicht löslich sind.

5. Kocht man eine Goldauflösung mit Oxalsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und das Gold schlägt sich als schwarzes Pulver metallisch nieder.

6. Erwärmt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt die Oxalsäure in Kohlenoxydgas und Kohlensäure, die unter Aufbrausen entweichen.

D. *Erkennung.* Da die Oxalsäure im Harn immer nur an Kalk gebunden vorkommt, so ist sie durch die so characteristischen Krystallformen des oxalsauren Kalks in allen Fällen sehr leicht zu erkennen. Wichtig ist besonders die eigenthümliche Briefcouvertform, die keine Verwechselung mit anderen Sedimenten möglich macht. Die einzige Möglichkeit wäre vielleicht mit Kochsalz; doch abgesehen davon, dass letzteres nie in Sedimenten vorkommt, so ist es auch durch seine Löslichkeit in Wasser hinlänglich von Kalkoxalat unterschieden. Ferner kommen zuweilen grössere Formen des oxalsauren Kalks vor, die einige Aehnlichkeit mit den gleich zu beschreibenden Krystallen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia haben, allein die Löslichkeit dieses Doppelsalzes in Essigsäure, worin der oxalsaure Kalk bekanntlich unlöslich ist, so wie ein genaueres microscopisches Beobachten lassen eine Verwechselung nicht zu.

Ist ferner ein Harn sehr sauer, so scheiden sich die Kalkoxalatkrystalle leichter aus, wenn man die freie Säure beinahe sättigt und den Harn einige Zeit ruhig stehen lässt. Man giebt ihn zu diesem Zweck in ein unten spitz zulaufendes Gläschen, giesst, sobald sich in der Spitze ein Sediment

Digitized by Google

angesammelt hat, die oben befindliche Flüssigkeit ab und bringt nun einen der letzten Tropfen auf das Objectgläschen.

Will man endlich einen nicht sedimentirenden Harn auf Oxalsäure prüfen, so hat man das oben angeführte, von *Lehmann* vorgeschlagene, Verfahren vorzunehmen, wonach das alkoholische Extract mit Aether geschüttelt, und so der aufgelöst gewesene oxalsaure Kalk in schönen Krystallen als Sediment erhalten wird.

§ 26.

Erdphosphate.

Die Sedimente dieser Art bestehen aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. In den seltensten Fällen wird nur eine dieser Verbindungen angetroffen, in den meisten kommen sie beide zu gleicher Zeit vor. Wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit, selbst in sehr schwachen Säuren, können sie sich in einem sauren Harn nicht bilden, sondern erscheinen immer nur, wenn der Harn entweder schon in der Blase oder ausserhalb derselben in die alkalische Harngährung übergegangen ist.

1. *Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.* Dieses Sediment findet sich im normalen Harn nicht, erscheint aber immer in ausgezeichnet schönen Krystallen, sobald der Harn alkalisch wird. In einigen Krankheiten, bei tiefer liegenden Blasen- oder Rückenmarksleiden, finden sich oft ganze Sedimente, die aus diesen Krystallen bestehen. In einem diabetischen Harn fand *Lehmann* ein glänzend weisses Sediment, das ohne Spur von Kalk nur aus dem Ammoniak-Magnesiaphosphat bestand.

Die Krystalle dieser Doppelverbindung (Tripelphosphat) sind immer durch ihre ausgezeichneten Formen sehr leicht zu erkennen. Die am häufigsten vorkommenden Gestalten sind Combinationen des rhombischen verticalen Prismas, die mit Sargdeckel grosse Aehnlichkeit haben. *Taf. II, Fig. 3., Fig. 5., Fig. 6.* In heissem Wasser sind die Krystalle unlöslich, verschwinden aber mit Leichtigkeit durch Essigsäure, wodurch sie sich von ähnlichen Formen des oxalsauren Kalks unterscheiden. Von Alkalien werden sie nicht angegriffen.

2. *Phosphorsaurer Kalk.* Stellt als Sediment ein amorphes, das Licht stark brechendes Pulver dar. Der phosphorsaure Kalk ist in Wasser unlöslich, löslich jedoch in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder amorph gefällt. Er erscheint ebenfalls nur im neutralen oder alkalischen Harn.

Erkennung. Das Auffinden der Erdphosphate, besonders der erst genannten, ist in keiner Art schwierig, da sowohl ihr Vorkommen, als auch ihr microscopisches und chemisches Verhalten sie hinlänglich characterisirt. Sollten sie mit anderen Sedimenten gemengt vorkommen, so dienen uns folgende Punkte als Unterscheidungszeichen: harnsaure Salze lösen

Digitized by Google

sich mit Leichtigkeit in heissem Wasser auf, dagegen sind beide Phosphate darin unlöslich. Oxalsaurer Kalk, der in einzelnen Formen wohl mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia verwechselt werden kann, ist in Essigsäure unlöslich, wovon letztere mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Freie Harnsäure dürfte wohl neben Erdphosphaten nie vorkommen, jedoch ist Harnsäure auch durch ihre Krystallform, sowie durch ihre Löslichkeit in Alkalien leicht und sicher zu erkennen. Die Murexid-Reaction würde endlich jeden Zweifel beseitigen.

§ 27.

Cystin.

Zusammensetzung.

In 100 Theilen:	Kohlenstoff	30,00
	Wasserstoff	5,00
	Stickstoff	11,66
	Schwefel	26,67
	Sauerstoff	26,67
		100,00

Formel: $C^6 H^6 N S^2 O^4$.

A. *Vorkommen.* Das Cystin wurde zuerst in einem Harnsteine entdeckt; jetzt hat man gefunden, dass neben solchen Concrementen sich auch oft im Harn Cystin aufgelöst findet und sich daraus durch Essigsäure präcipitiren lässt; endlich findet es sich dann noch als Sediment gemengt mit harnsaurem Natron. Selten ist das Auftreten des Cystins als Harnstein immer, denn unter 129 hat man nur 2 cystinhaltige beobachtet. *(Taylor.)*

Julius Müller (Archiv d. Pharmac. März 1852, p. 228) beschreibt einen cystinhaltigen Harnstein, der durch Operation aus der Harnblase eines $6\frac{1}{2}$jährigen Knaben genommen war. Der Harn dieses Knaben, vor der Operation nur in kleiner Menge erhalten, war alkalisch sedimentirend, das Sediment reich an Schleimkörperchen, frei von Harnsäure und Erdphosphaten; aufgelöst fand sich nur wenig harnsaures Natron, dagegen viel Chlornatrium. Der Harnstein selbst wog $268\frac{3}{4}$ Gran und enthielt 55,55% Cystin. Gleich nach der Operation reagirte der Harn sauer, hatte ein schleimiges Sediment und enthielt weniger Harnsäure und Erdphosphate, als normaler Harn. Acht Wochen später aber stellte sich die alkalische Reaction wieder ein, er enthielt viel Kochsalz und Harnstoff, aber nur Spuren von Harnsäure. Beim ruhigen Stehen setzte er ein Sediment von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und Cystin ab, welches nach Entfernung des Talkerdesalzes mit Essigsäure, unter dem Microscop leicht an seiner Krystallform zu erkennen war. Auch der filtrirte Harn gab nach Zusatz von Essigsäure binnen 24 Stunden einen Niederschlag, der, in Ammoniak gelöst, beim Verdunsten die ausgezeichneten microscopischen Tafeln des Cystins hinterliess. Es folgt hieraus, dass auch nach der Operation die Cystinerzeugung im Harn des Knaben fortdauerte.

Digitized by Google

B. *Microscopisches Verhalten.* Das Cystin krystallisirt unter dem Microscop in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättern oder Prismen. Da jedoch zuweilen die Harnsäure auch in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, so darf man sich auf die microscopische Untersuchung allein nicht verlassen, sondern muss ein solches Sediment chemisch noch näher prüfen. *(Funke, Taf. V, Fig. 6.)*

C. *Chemisches Verhalten.* Das Cystin ist neutral, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich jedoch in Mineralsäuren und Oxalsäure, mit denen es salzartige, leicht zersetzbare Verbindungen eingeht. Essigsäure und Weinsäure lösen es nicht auf.

2. Erwärmt man Cystin mit Salpetersäure, so löst es sich unter Zersetzung auf und hinterlässt beim Verdunsten eine rothbraune Masse, die mit Ammoniak keine Murexid-Reaction giebt.

3. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt das Cystin nicht, entzündet sich aber und verbrennt mit blaugrüner Flamme unter Entwickelung eines scharfen, sauren, Blausäure-ähnlichen, characteristischen Geruchs. Bei der trocknen Destillation giebt es unter Zurücklassung einer porösen Kohle Ammoniak und ein stinkendes Oel.

4. Aetzende und kohlensaure fixe Alkalien, sowie Aetzammoniak lösen Cystin mit Leichtigkeit auf, kohlensaures Ammoniak aber nicht. Aus seiner sauren Lösung fällen wir es daher immer mit kohlensaurem Ammoniak, dagegen aus alkalischer durch Essigsäure.

5. Kocht man Cystin mit Kalilauge, in der man zuvor Bleioxyd aufgelöst hat, so scheidet sich eine reichliche Menge von Schwefelblei aus. *(Liebig.)*

6. Kocht man Cystin mit Aetzlauge, so entwickelt sich Ammoniak und ein mit blauer Flamme brennbares Gas.

D. *Erkennung.* Das Cystin ist besonders durch seine Krystallform, seine Löslichkeit in Mineralsäuren und Alkalien, sowie durch sein Verhalten zu Salpetersäure und beim Erhitzen characterisirt. *Liebig* hat zu seiner Erkennung noch die Reaction mit Aetzkali und Bleioxyd angegeben, woraus sich beim Kochen mit Cystin eine reichliche Menge von Schwefelblei abscheidet. Man muss sich aber bei Anstellung dieser Reaction erinnern, dass auch andere schwefelhaltige Körper, Albumin, Fibrin etc., ein gleiches Verhalten zeigen, daher man sich immer erst von der Abwesenheit dieser überzeugen, und die etwa vorhandenen zuvor entfernen muss.

Von beigemischten phosphorsauren Erden und harnsauren Salzen lässt sich das Cystin leicht durch Kochen und Behandlung mit Essigsäure trennen, da dasselbe sich weder in siedendem Wasser, noch Essigsäure löst, erstere dagegen dadurch in Lösung gebracht werden. Harnsäure, die, wie angegeben, zuweilen auch in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, ist durch ihre Murexid-Reaction immer hinlänglich characterisirt, da Cystin, auf gleiche Art behandelt, eine rothbraune Masse zurücklässt.

Digitized by Google

2. Organisirte Sedimente.

§ 28.

Schleim.

Der thierische Schleim ist bekanntlich das Absonderungsproduct der Schleimhäute und enthält die abgestossenen Zellen derselben, die Epithelialzellen, suspendirt. Ein jeder Harn enthält solchen Schleim, der von der inneren Schleimhaut der Blase herrührt und sich in der Ruhe sehr bald, als wolkenartig erscheinende Flocken, abscheidet. Filtrirt man solchen Harn, so bleibt der Schleim meistens in einzelnen durchsichtigen farblosen Klumpen auf dem Filter zurück, schrumpft dann zusammen und bildet einen firnissartigen, glänzenden Ueberzug. Durch Alkohol lässt sich der Schleim als ein faseriges Gerinnsel fällen, das dieselben Reactionen wie Albumin etc. zeigt; es wird wie dieses durch Behandlung mit Salpetersäure gelb und löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe auf.

In dem schleimigen Sediment eines normalen Harns findet man unter dem Microscop einzelne wohl ausgebildete Schleimkörperchen mit einfachem linsenförmigen Kern, deren Menge oft schon bei leichten Reizungen der Blasenschleimhaut vermehrt ist.

Bei Gonorrhöen pflegen die aus der Urethra entsprossenen Schleimkörperchen sich von denen der Harnblase durch ihre Grösse und ihr glashelles, wenig granulirtes, Ansehen zu unterscheiden. Oft findet man aber auch nach Gonorrhoe längliche Schleimpfropfen, die unter dem Microscop aus eng aneinander gelagerten Schleimkörperchen zusammengesetzt sich zeigen.

Im sauren Harn begleiten die Sedimente von harnsaurem Natron oft Schleimgerinnsel, die in schmäleren und breiteren gewundenen Streifen erscheinen und aus reihenförmig geordneten, äusserst feinen Punkten und Körnchen bestehen. *(Taf. II, Fig. 2.)* Aber auch im alkalischen Harn neben den Sedimenten der Erdphosphate findet man Schleimkörperchen, die ziemlich klein, stark contrahirt und granulirt sind, und meist mit ihren Rändern zu grösseren panzerähnlichen Gruppen vereinigt sind. *(Taf. II, Fig. 3.)* Endlich begleiten sie auch noch die gleich zu beschreibenden eigenthümlichen Harncylinder, sowie Blut- und Eiterkörperchen, vor deren Verwechselung man sich nur durch ein häufiges Sehen und Beobachten schützen kann, da uns chemische Mittel zu ihrer Unterscheidung nicht zu Gebote stehen.

Schliesslich möge noch einmal daran erinnert werden, dass nach *Scherer's* Untersuchungen der Schleim die erste Ursache der Harngährung ist. Es spricht dafür noch der Umstand, dass man durch Entfernung des Schleims, also entweder durch Abfiltriren oder durch Zusatz von Alkohol, die Säurebildung (wenigstens auf längere Zeit) unterbrechen kann. Ferner entwickeln sich im sauren Harn nach und nach in dem schleimigen Sedi-

Digitized by Google

mente, und, wie es scheint auch aus diesem selbst, microscopische Fadenpilze von sphärischer Form mit deutlichem excentrischen runden Kern, die sich ganz in derselben Art wie Hefepilze zu bilden scheinen; verliert der Harn endlich seine saure Reaction, so finden sich diese vegetabilischen Producte auch auf der Oberfläche, und lassen sich in dem bekannten irisirenden Häutchen neben unzähligen Vibrionen und Monaden leicht auffinden.

§ 29.

Blut.

Das Auftreten von Blut im Harn ist eine nicht gar seltene Erscheinung, und auch die Erkennung desselben unterliegt keinen besonderen Schwierigkeiten. Für unseren Zweck sind die Blutkörperchen, und besonders deren microscopisches Verhalten, von besonderer Wichtigkeit, da durch ihre Auffindung im Harn immer ein Blutgehalt dargethan wird. Wir finden sie häufig schon bei leichteren Entzündungen der Nieren und Harnwege, besonders aber in fast allen Stadien der Bright'schen Nierendegeneration, wo sie die unten zu beschreibenden Harncylinder häufig begleiten.

A. *Microscopisches Verhalten.* Die normalen Blutkörperchen sind kleine runde Zellen, angefüllt mit einem wahrscheinlich flüssigen Inhalt, dem Haematin und Globulin. Unter dem Microscop gesehen haben sie eine, mit keinem anderen Gebilde zu verwechselnde Form; sie erscheinen uns hier als dicke, kreisrunde, schwach biconcave Scheiben, die aus einer farblosen Umhüllungsmembran und einem roth oder, bei durchfallendem Lichte, gelb gefärbten, zähflüssigen Inhalt bestehen. Einen eigentlichen Kern haben diese Blutkörperchen nicht, sondern nur wenige derselben zeigen in der concaven Mitte ein nicht scharf begrenztes lichtes Körnchen; dabei sind sie aber meistens geldrollenartig aneinander gereiht. Ihre Grösse beträgt beim Menschen circa 0,00752 MM. *(Funke, Taf. IX, Fig. 1.)* Die normalen Formen erleiden jedoch, durch die Gegenwart mancher Alkalisalze und anderer Körper, eigenthümliche Modificationen und Veränderungen, die gerade für unseren Zweck von besonderer Wichtigkeit sind.

1. *Blutkörperchen beim Behandeln mit Wasser.* Je nach der Menge des Wasserzusatzes und der Zeit der Einwirkung erleiden die Blutkörperchen verschiedene Umwandlungen, die *Taf. III, Fig. 2.*, von links nach rechts fortschreitend, abgebildet sind. Die erste Folge der Wassereinwirkung ist, dass sich die einzelnen Zellen aufblähen, sie nehmen dabei eine mehr linsenförmige Gestalt an und werden endlich sphärisch; dies geschieht, indem sich ihre centrale Depression ausgleicht und nach und nach vorwölbt, womit dann eine Verringerung des Querdurchmessers der einzelnen Scheiben nothwendig verbunden ist. Die Körperchen erscheinen uns nun kleiner, der Centralschatten verschwindet nach und nach, wofür aber am Rande ein Kugelschatten hervortritt. Dauert die Wassereinwirkung länger,

Digitized by Google

so werden die Zellen immer matter und blasser, endlich erscheinen sie uns nur noch als dünne hyaline Bläschen, die bald ganz verschwinden und unsichtbar werden.

2. *Blutkörperchen beim Behandeln mit Salzlösungen.* Uebergiesst man normale Blutkörperchen mit einer concentrirten Lösung eines Mittelsalzes, z. B. Glaubersalz, so erleiden sie ziemlich schnell eine starke Contraction, die sich unter dem Microscop hauptsächlich durch das stärkere Hervortreten der centralen Depression zu erkennen giebt; der Schatten, welcher dieselbe andeutet, reicht näher an den Rand der Scheiben, als bei normalen Blutkörperchen. Die Ränder sind meistens nicht mehr kreisrund, sondern grösstentheils mehr oder weniger verzerrt, oblong, eckig, meistens auch nicht glatt, sondern gekerbt oder gezackt. Versetzt man ferner Blutkörperchen, die durch Einwirkung von Wasser unsichtbar geworden sind, mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz, so werden dieselben wieder sichtbar, erscheinen uns aber nun in den eben beschriebenen verzerrten, eckigen und zackigen Formen. *(Funke, Taf. IX, Fig. 3.) Taf. III, Fig. 2. unten rechts.*

3. Aetzende Alkalien, sowie mehrere organische Säuren, als z. B. Essigsäure, blähen die Blutkörperchen stark auf, machen sie verzerrt und zerstören sie mehr oder weniger schnell.

B. *Erkennung.* Enthält ein Harn Blut, so finden wir die Blutkörperchen in den meisten Fällen nicht mehr in ihrer normalen Gestalt. Ist der Harn sauer, so halten sie sich ziemlich lange unversehrt, höchstens werden sie etwas gezackt, gewöhnlich aber sind sie aufgequollen und nähern sich der sphärischen Form. Ihre Farbe ist lichter wie im normalen Zustande, dabei sind sie aber immer noch scharf contourirt, aber nicht mehr rollenförmig aneinander gereiht. Alle diese Veränderungen sind wohl, nach den oben beschriebenen Modificationen, dem Wasser- und Salzgehalt des Harns zuzuschreiben.

Gelingt es aber nicht mehr, mittelst des Microscops Blutkörperchen, oder wenigstens ihre Rudimente aufzufinden, so muss die Chemie einschreiten, der aber nur sehr schwache Mittel zu Gebote stehen. Sind die Blutkörperchen zerstört oder aufgelöst, so hat der Harn gewöhnlich eine mehr oder weniger braunrothe Farbe und ist durch die Gegenwart des Blutes auch immer albuminhaltig. Beim Erhitzen, unter vorsichtigem Zusatz von Essigsäure, erhalten wir daher ein Coagulum von meistens braunrother, nach dem Trocknen fast schwarzer Farbe. Behandeln wir ein solches getrocknetes und gepulvertes Coagulum mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so wird dieser, sobald Haematin zugegen war, eine mehr oder weniger rothe oder rothbraune Farbe annehmen, und nach dem Verdampfen und Glühen eine eisenhaltige Asche zurücklassen. Obgleich aber normaler Harn nach § 18 auch Eisen enthält, so kann doch die Gegenwart desselben in einer so bereiteten alkoholischen Lösung wohl nur von vorhanden gewesenem Blute herrühren, besonders wenn das übrige Aus-

Digitized by Google

sehen des Harns für die Gegenwart des letzteren spricht. Ein Eisengehalt der direct dargestellten Harnasche, darf jedoch nie als Beweis von vorhanden gewesenem Blut angesehen werden.

§ 30.

Eiter.

Bei dem Vorkommen von Eiter im Harn ist es ebenfalls nur das Microscop, welches eine sichere Erkennung zulässt, da die Chemie hier noch weniger als beim Blute eine entscheidende Antwort geben kann. Das Verhalten der normalen sowie der veränderten Eiterkörperchen unter dem Microscop muss man genau studiren, da man nur durch ein häufiges Sehen sich in den Stand setzen kann, dieselben von anderen organisirten Bestandtheilen, wie z. B. Blut- und Schleimkörperchen, richtig zu unterscheiden.

Ueber das Vorkommen des Eiters im Harn lässt sich wenig Allgemeines sagen; der sogenannte chylöse Harn und Milchharn verdankt nach *Lehmann* seine Eigenthümlichkeiten nicht einem Fettgehalt, sondern einer grossen Menge darin suspendirter Eiterkörperchen.

A. *Microscopisches Verhalten.* Die normalen Eiterkörperchen erscheinen uns unter dem Microscop als runde, blasse, matt granulirte Bläschen von variabeler Grösse. Besonders wichtig ist, dass bei ihnen meistens ein deutlicher Kern wahrzunehmen ist, der bei vielen einfach, bei anderen aber verschieden gespalten und geformt erscheint. *(Taf. III, Fig. 3.)* Nicht alle Eiterkörperchen zeigen scharfe Contouren, sondern bei vielen sind dieselben nur matt und erscheinen wie verwaschen.

1. *Eiterkörperchen beim Behandeln mit Wasser.* Verdünnt man frischen Eiter mit destillirtem Wasser stark, so sieht man alsobald die Körperchen stark aufquellen und äusserst blass und zartrandig werden; ihre granulirte Oberfläche verschwindet dabei meistens, dagegen treten die Kerne deutlicher hervor, ausser denen man noch kleine, dunkle, punktförmige Körnchen beobachtet. An den Körperchen der Mundschleimhaut lassen sich diese Veränderungen sehr leicht und gut studiren, deren einfacher, meist linsenförmiger Kern bei Zusatz von Wasser sehr deutlich hervorzutreten pflegt. *(Funke, Taf. XI, Fig. 4.)*

2. *Eiterkörperchen beim Behandeln mit Essigsäure.* Lassen wir verdünnte Essigsäure oder eine andere organische Säure, sowie auch stark verdünnte Mineralsäuren auf Eiter einwirken, so quellen die Körperchen so auf, dass sie zuweilen das Doppelte ihrer ursprünglichen Grösse annehmen, ihre Oberfläche verliert dabei das granulirte Ansehen, die Hüllen selbst werden äusserst hyalin und platzen nicht selten, so dass man hier und da bei guter Beleuchtung noch ihre zackigen und zerrissenen Ueberreste unterscheiden kann. Die schon vorher bemerkten Kerne treten sehr deutlich hervor und zwar in verschiedener Form und Zahl, theils als einfache runde, längliche,

Digitized by Google

linsen- und hufeisenförmige, theils als doppelte oder drei- und vierfache in verschiedenen Gruppirungen, wie sie durch Spaltung der einfachen entstehen. *(Funke, Taf. XI, Fig. 3. Taf. VIII, Fig. 6.)*

3. *Eiterkörperchen beim Behandeln mit Glaubersalzlösung.* Durch eine concentrirte Auflösung von Glaubersalz, so wie eines ähnlichen Alkalisalzes, verschwinden die scharfen Ränder der Eiterkörperchen schnell, sie werden dabei sehr contrahirt, so dass die ursprünglichen normalen Formen nun verzerrt, eckig, gekerbt, gezackt und so stark granulirt werden, dass sie wie mit einzelnen Körnchen besetzt erscheinen, ohne Hervortretung eines sichtbaren Kerns. Setzt man jedoch eine Salzlösung einem Eiter zu, in dem die Kerne durch Behandlung mit Essigsäure sichtbar gemacht waren, so zieht sich die durch Einwirkung der Säure ausgespannte Hülle wieder zusammen, die Kerne werden unsichtbar und das ganze Körperchen sehr verzerrt. Umgekehrt werden durch Säuren in einem Eiter, der mit einer Salzlösung in Berührung gewesen ist, die Kerne selbst bei starker Verdünnung selten wieder sichtbar. Haben wir daher Eiter im Harn, wo er ja der Einwirkung von Salzen ausgesetzt ist, so gelingt es meistens nicht, durch Zusatz von Essigsäure etc. die Kerne erkennbar zu machen. *(Funke, Taf. XI, Fig. 4.)*

4. *Aetzende Alkalien* wirken schnell zerstörend auf die Eiterkörperchen ein, wobei jedoch eine vollkommene Lösung nicht erfolgt. Die Körperchen bleiben häufig noch kurze Zeit sichtbar, verschwinden aber sicher auf Zusatz von Wasser und lassen nur einen gallertartigen Rückstand, in dem man einzelne hellere oder dunklere Pünktchen erkennen kann.

B. *Erkennung.* Die Auffindung des Eiters im Harn beschränkt sich lediglich auf die Erscheinungen unter dem Microscop, da der Chemie keine Mittel zu ihrer Characterisirung zu Gebote stehen. Erstere sind im Obigen ausführlich angegeben, und es ist besonders ihr Verhalten zu Essigsäure, so wie ihre granulirte Oberfläche, die sie von Blutkörperchen etc. unterscheidet.

§ 31.

Harncylinder.

Bei manchen Krankheiten, besonders aber in der Bright'schen Nierendegeneration, bemerkt man unter dem Sediment des Harns eigenthümliche schlauchförmige oder cylindrische Körper, die schon lange Gegenstand der Beobachtung gewesen sind. Dieselben sind nach ihrer Textur mehr oder weniger verschieden, wesshalb *Lehmann* hiernach drei verschiedene Arten unterscheidet:

1. Schläuche, welche aus dem Epithelialüberzug der Bellini'schen Röhrchen selbst zu bestehen scheinen; diese finden sich bei fast jeder entzündlichen Reizung der Nieren und bilden regelmässige Schläuche, an welchen die kleinen Zellen und Zellenkerne fast honigwabenförmig gruppirt erscheinen. *(Taf. I, Fig. 4.)*

Digitized by Google

2. Schläuche, die aus frischem Exsudat zu bestehen scheinen, das sich in den Bellini'schen Röhrchen gebildet, und deren Form beibehalten hat. Diese Cylinder bilden granulirte Stückchen, die häufig mit Blut- und Eiterkörperchen besetzt sind. Sie scheinen aus Faserstoff zu bestehen, wenigstens spricht ihre leichte Auflöslichkeit in Alkalien dafür, wobei dann die eingeschlossenen Blut- und Eiterkörperchen theils zerstört, theils in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. In der Bright'schen Krankheit finden sie sich immer. *(Frerichs, die Bright'sche Krankheit.) Taf. I, Fig. 6.*

3. Endlich bemerkt man zuweilen noch Schläuche, die aus hohlen Cylindern mit so hyalinen Wänden bestehen, dass man sie nur mit Mühe unter dem Microscop von der umgebenden Flüssigkeit unterscheiden kann. Sie sind häufig zusammengefallen, bilden Falten und erscheinen wie um ihre Axe gewunden. In der chronischen Form der Bright'schen Krankheit kommen sie gewöhnlich nur vereinzelt vor *(Lehmann). Taf. I, Fig. 5.*

§ 32.

Spermatozoiden.

Die Spermatozoiden erscheinen unter dem Microscop als sphärische, oder dieser Form sich annähernde, Elemente mit einem deutlich unterscheidbaren, meist spitzig zulaufenden, kürzeren oder längeren Schwanze und scheinbar spontaner Bewegung. Wir finden sie im Harn nach Pollutionen oder Coitus, aber auch im Harn Typhöser hat man sie nicht selten beobachtet.

Anhang.

§ 33.

Endlich sind noch einige organisirte Materien anzuführen, die man immer beobachtet, sobald der Harn nicht mehr frisch ist, und die den Vegetabilien oder Infusorien beizuzählen sind. Wie schon § 28 beim Schleim angegeben ist, entwickeln sich aus oder in dem schleimigen Sedimente eines sauren Harns microscopische Fadenpilze von sphärischer oder oblonger Form mit deutlichem, excentrischen runden Kern, die sich ganz wie Hefepilze zu entwickeln scheinen. Sie begleiten die Sedimente von harnsaurem Natron im ersten Stadium der sauren Harngährung, später aber freie Harnsäure und auch oxalsauren Kalk. *Taf. II, Fig. 4.*

Wird der Harn durch fortschreitende Zersetzung endlich alkalisch, so bilden sich complicirtere, vegetabilische Organismen; zahlreiche Confervenfäden mit und ohne Sporen beobachtet man, die häufig ein dichtes Gewebe bilden und das ganze Sehfeld bedecken. *(Funke, Taf. XIV, Fig. 4.)*

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Gewichtsbestimmungen.

§ 34.

Nachdem ich in dem vorigen Abschnitte den chemischen und physicalischen Character der einzelnen Harnbestandtheile besprochen habe, wodurch wir in den Stand gesetzt sind, einen fraglichen Urin auf normale und abnorme Körper qualitativ zu prüfen, gehe ich jetzt zu den Methoden über, deren wir uns, nach dem jetzigen Standpuncte der zoochemischen Analyse, bedienen, um über die vorhandene Menge der einzelnen Rechenschaft zu bekommen.

Wie für die gesammte chemische Analyse, so auch ganz besonders für die Harnanalyse, ist die Anwendung der sogenannten Titrirmethoden von der grössten Wichtigkeit, denn nur diese machen es einem practischen Arzte möglich, einen Harn in kürzester Zeit auf eine ganze Reihe von Bestandtheilen quantitativ zu prüfen, daher ich auch grade auf die Beschreibung dieser Methoden mein grösstes Augenmerk gerichtet habe.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 35.

Bestimmung der in einer gewissen Zeit gelassenen Harnmenge.

Es ist nicht zu verkennen, dass die Bestimmung der Urinmenge einer gewissen Zeit die Basis aller übrigen quantitativen Untersuchungen ist und in keinem Falle versäumt werden darf, daher einer jeden Harnanalyse die Menge des Urins und die Zeit, in welcher dieselbe entleert ist, beigefügt werden muss. Man kann diese Bestimmungen nun entweder mit der Wage, oder durch Messung machen, jedoch sind nur letztere jetzt allgemein ge-

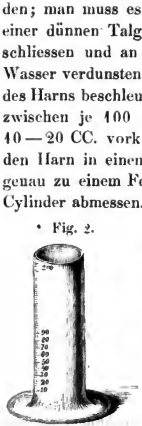
Digitized by Google

bräuchlich. Als Maasseinheit dient uns dabei immer der Cubik-Centimeter, wovon 1000 gleich einem Liter sind (1 Liter = 2 Pfund oder 1000 Gramm Wasser). Wissen wir nun zu gleicher Zeit das spec. Gewicht der durch Messung bestimmten Harnmenge, so lässt sich diese leicht gewichtlich ausdrücken, da man nur die Anzahl der gefundenen Cubik-Centimeter mit dem spec. Gewicht des Harns zu multipliciren braucht; 1000 CC. Harn von 1,030 spec. Gewicht wiegen daher 1030 Gramm. (Bestimmung des spec. Gewichts s. § 36. I.)

Das Messen der Harnmenge geschieht immer in graduirten gläsernen Cylindern, von denen man mehrere, theils grössere, theils kleinere haben muss.

1. Zur Bestimmung der Harnmenge in 24 Stunden bedarf man ein Maassgefäss, welches wenigstens 2000 CC. (2 Liter) fassen kann; dasselbe wird in je 100 CC. eingetheilt. Man kann sich ein solches leicht selbst darstellen, wenn man in ein Einmacheglas von bezeichneter Grösse 100 Grm. Wasser genau einwägt und den Stand der Flüssigkeit durch einen Feilstrich oder mit einem Diamanten genau bezeichnet; darauf wägt man wieder 100 Grm. Wasser hinein, merkt sich wieder den Punct und fährt so fort, bis das ganze Glas bis zu 2000 oder 3000 CC. graduirt ist. Dieses Gefäss kann direct zur Sammlung des Harns in 24 Stunden benutzt werden; man muss es jedoch mit einer Glasplatte, die man zweckmässig mit einer dünnen Talg- oder besser Wachsschicht überzieht, sorgfältig verschliessen und an einem kühlen Orte stehen haben, damit erstens kein Wasser verdunsten kann, und zweitens nicht durch Wärme die Zersetzung des Harns beschleunigt wird. Es ist bei diesen Gefässen nöthig, die Menge zwischen je 100 CC. abzuschätzen, wobei allerdings ein Fehler von 10—20 CC. vorkommen kann; will man diesen umgehen, so muss man den Harn in einem andern Glase sammeln, darauf das Maassgefäss bis genau zu einem Feilstrich füllen und den Rest in einem feiner graduirten Cylinder abmessen.

Fig. 2.



2. Zur Bestimmung der Harnmenge einer kürzeren, aber bestimmten, Zeit dienen fein graduirte Stehcylinder; ein solcher fasst 300—350 CC., und muss in einzelne Cubik-Centimeter eingetheilt sein. (Fig. 2.) Sie dienen dazu, um die Harnmenge für je eine Stunde mit grösserer Genauigkeit bestimmen zu können.

Je nach dem beabsichtigten Zweck der Untersuchung macht man bald die erste, bald die zweite Bestimmung, wobei nur zu bemerken ist, dass die Sammlung von 24 Stunden sich besser dazu eignet um grosse, länger andauernde Differenzen in der Harnabsonderung wahrzunehmen, daher man sie bei den meisten Urinuntersuchungen bei Kranken anwendet. Die Bestimmung der Harnmenge einer kürzeren Zeit lässt jedoch vorübergehende Differenzen der Absonderung besser hervortreten und eignet sich

Digitized by Google

daher mehr, wenn man die Wirkung vorübergehender Einflüsse auf die Harnsecretion studiren will. *(Vogel, Archiv für wissenschaftliche Heilkunde. Göttingen. Heft 1, pag. 105.)*

Endlich ist noch hervorzuheben, dass man bei allen Harnuntersuchungen, wo es sich um die Gewinnung mittlerer Werthe handelt, den Harn mehrere Tage hintereinander sammeln und analysiren, und aus den so erhaltenen Resultaten das Mittel nehmen muss. (Ueber die Menge des in 24 Stunden unter verschiedenen Umständen entleerten Harns siehe *Vogel's* oben citirte Abhandlung im Archiv etc.)

§ 36.

Specifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spec. Gewichts eines Harns lässt sich auf verschiedene Art und Weise ausführen, und je nach der verlangten grösseren oder geringeren Genauigkeit wählt man bald die eine, bald die andere Methode.

1. *Durch Araeometer.* Obgleich man mittelst eines Araeometers immer nur annähernde Ausdrücke für das wahre spec. Gewicht eines Harns bekommt, so ist doch die Anwendung desselben, nach *Vogel's* Aussage, für ärztliche Zwecke vollkommen gerechtfertigt. Wie man nun für Alkohol, Milch etc. besondere derartige Instrumente construirte, so hat man auch jetzt zur Bestimmung des spec. Gewichts des Harns sogenannte Urometer. Ein solches Araeometer muss erlauben, das spec. Gewicht des Harns zwischen 1,000 — dem spec. Gewicht des Wassers — und wenigstens 1,035 — so ziemlich das höchste spec. Gewicht, welches der menschliche Harn zeigt — bis auf einen Grad genau zu bestimmen; dabei darf es nicht zu gross sein, damit es auch für geringe Mengen von Harn tauglich ist. Um nun mit diesen Instrumenten die möglichste Genauigkeit zu erreichen, ist es zweckmässig, die spec. Gewichte von 1,000—1,035 auf zwei Araeometer zu vertheilen, so dass das eine die von 1,000 bis etwa 1,018, das andere dagegen die von 1,018—1,038 anzeigt; es wird dadurch die Möglichkeit gegeben, auch noch Bruchtheile eines Grades bis auf $^1/_4$ oder $^1/_2$ abschätzen zu können. (Mechaniker *Niemann* in Alfeld bei Hannover liefert solche Araeometer von grosser Zweckmässigkeit und zu billigen Preisen.)

Alle derartige Instrumente geben jedoch nur bei einer bestimmten Temperatur, für die sie construirt sind, richtige Resultate; handelt es sich daher um grosse Genauigkeit, so ist es bei ihrer Anwendung nöthig, den zu prüfenden Harn zuvor auf diese Temperatur zu bringen. Nach Untersuchungen von *Siemon* sank das spec. Gewicht eines Harns, das bei + 12° C. 1,021 betrug, bei + 15° C. auf 1,020, bei + 18° C. auf 1,019, so dass also ein Temperaturunterschied von 4° C. ungefähr einem Grade des Urometers entspricht.

Digitized by Google

2. *Durch Wägung.* Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass man das spec. Gewicht einer Flüssigkeit erfährt, wenn man das absolute Gewicht eines bestimmten Volumens der fraglichen Flüssigkeit, durch das absolute Gewicht eines genau gleichen Volumens destillirten Wassers dividirt. Zu diesem Zweck wägt man ein möglichst dünnwandiges, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbares, sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Gläschen von 40—50 CC. Inhalt, zuerst auf feiner chemischer Wage leer und notirt sich sein Gewicht; man füllt es darauf mit destillirtem Wasser gestrichen voll, wobei man alle etwa im Glase hängen gebliebene Luftblasen auf's Sorgfältigste entfernt, und dreht nun den Stöpsel luftdicht ein; sieht man jetzt keine Luftbläschen mehr, so trocknet man das Fläschchen von Aussen, zuerst mit einem leinenen Tuche, zuletzt mit Filtrirpapier sorgfältig ab und wägt es, so gefüllt, zum zweiten Mal. Zieht man von diesem Gewicht das schon bekannte des leeren Gläschens ab, so bekommt man genau das absolute Gewicht des Volums destillirten Wassers, welches das Gläschen fassen kann. Man notirt sich das Gewicht dieser Wassermenge, sowie die Temperatur, bei der sie gefunden ist, ein für allemal.

Will man nun das spec. Gewicht eines Harns ermitteln, so spült man zuerst mit diesem das entleerte Gläschen wiederholt aus, füllt es darauf mit den oben angegebenen Cautelen mit dem Harn, verschliesst, trocknet es sorgfältig, wie ebenfalls oben angegeben, ab und bestimmt das Gewicht; zieht man von diesem Brutto-Gewicht jenes des leeren Fläschchens ab, so bekommt man das absolute Gewicht des Harns, welches genau dem Volumen der in dem ersten Versuch gefundenen Menge destillirten Wassers entspricht. Aus diesen Daten berechnet sich nun leicht das spec. Gewicht des Harns, da man nur das zuletzt gefundene absolute Gewicht desselben, durch das bereits bekannte des destillirten Wassers zu dividiren braucht, um als Quotienten das spec. Gewicht des fraglichen Harns zu bekommen.

Ein Beispiel möge dieses erläutern.

Das Gläschen mit destillirtem Wasser wiegt 80 Grm.
Das Gläschen allein wiegt 30 Grm.
Es fasst also Wasser 50 Grm.

Das Gläschen mit Harn wiegt 81,2 Grm.
Das Gläschen allein wiegt 30,0 Grm.
Es fasst also Harn 51,2 Grm.

Das spec. Gewicht des Wassers = 1000.

Man hat also jetzt die Proportion:

$$50 : 51{,}2 = 1{,}000 \text{ (spec. Gew. d. Wassers)} : x \text{ (spec. Gew. d. Harns)}$$

$$\frac{51{,}2 \times 1{,}000}{50} = 1{,}024.$$

Digitized by Google

Statt eines gewöhnlichen Gläschens bedient man sich zweckmässiger der zu diesem Zweck bestimmten Piknometer, Fig. 3., die manche Vorzüge haben. Diese Gläschen wiegen sehr leicht, fassen eine ziemlich grosse Menge Flüssigkeit und verhüten das Eingeschlossenwerden von Luftblasen, da diese durch das feine Haarröhrchen der eingeschliffenen Röhre *a* austreten können. Ganz vollkommene Piknometer haben in dieser Röhre ein kleines Thermometer, wodurch man zugleich die Temperatur bestimmen kann. Die Ausführung ist ebenso wie oben; man bestimmt das Gewicht des destillirten Wassers, welches das Piknometer fassen kann, ein für allemal.

Fig. 3.

Bestimmung des Wassers und der Gesammtmenge der aufgelösten Körper.

§ 37.

Bei der Bestimmung des Harnrückstandes treten uns manche Schwierigkeiten in den Weg, die erstens durch die leichte Zersetzbarkeit des Harns selbst, und zweitens durch die äusserst hygroscopische Beschaffenheit seines Rückstandes bedingt werden. Je nachdem es sich um absolute oder geringere Genauigkeit handelt, wählt man bald die erste, bald die zweite Methode.

Fig. 4.

1. Man wägt oder misst 10—15 Grm. oder CC. Harn in einen ziemlich kleinen, genau gewogenen, durch einen Deckel verschliessbaren Porzellantiegel ab (Fig. 4.) und verdampft im Wasserbade bis zur Trockne. Statt der Tiegel kann man sich auch sehr zweckmässig kleiner Glasschälchen mit abgeschliffenem Rande bedienen, die durch eine mattgeschliffene Glasplatte hermetisch verschlossen werden können. (Fig. 5.) Natürlich darf man in letzteren den Rückstand nicht glühen. (§ 38.)

Fig. 5.

Ein zu allen derartigen Abdampfungen zweckmässiges Wasserbad zeigt uns Figur 6. Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauche zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch eine kleine Wein-

Digitized by Google

Fig. 6.

geistlampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiedener Grösse abdampfen zu können, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, die geradezu aufgelegt werden. Es hat von $a - b$ eine Weite von 4 — 6 Zoll.

Fig. 7.

Der so erhaltene Rückstand ist jedoch noch nicht von allem Wasser befreit, und muss desshalb noch längere Zeit, und zwar bei 110°, getrocknet werden. Zu diesem Zweck dient uns das nebenbei abgebildete Luftbad Fig. 7. Auf das Drahtgestell *e* stellt man den Tiegel mit dem Abdampfrückstand und erhitzt den Apparat von unten mit einer kleinen Spirituslampe. Durch das in *c* mittelst eines Korkes eingeklemmte Thermometer *d* bestimmt man die Temperatur, welche leicht mit geringen Schwankungen constant zu erhalten ist.

Hat man den Harnrückstand auf diese Art $^1/_2$ bis eine ganze Stunde getrocknet, so bedeckt man den Tiegel mit seinem Deckel und lässt ihn in einem Glase neben concentrirter Schwefelsäure erkalten, da sein Inhalt an der Luft mit grosser Begierde wieder Wasser anziehen würde. Einen solchen Apparat zeigt Fig. 8., in der *b* ein Träger von Bleidraht ist, auf welchen man den Tiegel stellt; durch eine mit Talg bestrichene Glasplatte wird das Glas hermetisch verschlossen. In diesem Apparat trägt man den Tiegel zur Wage und wägt schnell. Jetzt setzt man ihn noch einmal einer Temperatur von 110° aus und wägt zum zweiten Mal; hat derselbe nicht mehr an Gewicht abgenommen, so ist die Operation beendigt und berechnet man nun, nach Abzug des Tiegelgewichts, die erhaltene Menge Rückstand auf die ganze Quantität Harn.

Fig. 8.

Subtrahirt man ferner das Gewicht des Rückstandes von der Quantität des genommenen Harns, so ergiebt sich die Menge des verdunsteten Wassers.

Beispiel.

1. Harnmenge in 24 Stunden = 1000 CC. von 1,024 spec. Gew.; 10 CC. werden zur Trockne verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet.

Digitized by Google

Tiegel mit dem Rückstand = 24,580 Grm.
Tiegel allein = 24,350 Grm.
Rückstand = 0,230 Grm.

0,230 Grm. Rückstand entsprechen 10 CC. Harn, also sind in 1000 CC. Harn 23,0 Grm.

II. 1000 CC. Harn von 1,024 spec. Gew. = 1024,0 Grm.
Davon ab Rückstand = 23,0 Grm.
Verdunstetes Wasser = 1001,0 Grm.

2. Ist man im Besitz einer grösseren Luftpumpe, so bringt man den Harn unter dem Recipienten neben concentrirter Schwefelsäure zur Trockne. Es ist hierbei die Vorsicht zu beachten, dass der Harn nicht durch zu schnelles Auspumpen in wallendes Kochen kommt, wodurch leicht Tropfen aus dem Tiegel geschleudert werden und man also einen Verlust erleidet.

Diese Methode ist der ersteren jedenfalls vorzuziehen, da der Harn, beim Abdampfen sowohl wie beim Trocknen, immer eine geringe Zersetzung erleidet, und der Harnrückstand sehr hartnäckig Wasser zurückhält. Für ärztliche Zwecke ist jedoch die erste Methode immer ausreichend.

Bestimmung der feuerbeständigen Salze.

§ 38.

Zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze dient uns der nach § 37 erhaltene Harnrückstand, dessen Gewicht, sowie das Gewicht des Tiegels worin er sich befindet, also bekannt ist. Um nun die feuerbeständigen Salze des Harns allein zu bekommen, müssen die organischen Stoffe zuvor durch Glühen entfernt werden. Das Verfahren ist folgendes:

Den im Tiegel befindlichen Rückstand von 10 CC. Harn versetzt man mit 10—12 Tropfen mässig starker Salpetersäure, und erhitzt ihn darauf über der Berzelius'schen Spirituslampe zuerst ganz gelinde, bis die Masse wieder trocken geworden ist. Jetzt verstärkt man nach und nach das Feuer, jedoch vorsichtig, damit der sich stark aufblähende Inhalt des Tiegels nicht übersteigt; endlich schwindet die Masse sehr zusammen, und nach kurzem Erhitzen bekommt man bald einen ziemlich weissen, kohlefreien Rückstand.

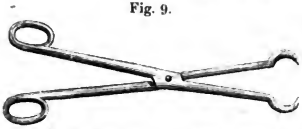
Durch den Zusatz der Salpetersäure wird der Harnstoff in salpetersauren Harnstoff verwandelt, der sich beim Erwärmen zuerst in Kohlensäure und salpetersaures Ammoniak verwandelt, später aber als Wasser und Stickoxydulgas verflüchtigt. Man gewinnt auf diese Weise sehr an Zeit, denn der Harnstoff, welcher den grössten Theil des Harnrückstandes ausmacht und beim gewöhnlichen Glühen sehr viel Kohle giebt, wird dadurch entfernt, und auch noch ein Theil der übrigen Kohle, durch das

Digitized by Google

gebildete salpetersaure Ammoniak, leichter oxydirt und verbrannt. Zu starke Hitze, ebenso wie zu viel Salpetersäure, muss man jedoch sorgfältig vermeiden, damit nicht geringe Mengen von Chlor und Phosphordämpfen sich verflüchtigen.

Den so erhaltenen Salzrückstand lässt man wieder neben Schwefelsäure (Fig. 8.) erkalten, trägt ihn in diesem Apparat zur Wage und wägt ihn. Zum Anfassen der heissen Tiegel bedient man sich einer kleinen Tiegelzange. Fig. 9.

Fig. 9.



Zieht man von dem erhaltenen Totalgewicht das bekannte des Tiegels ab (§ 37), so erhält man die Menge der feuerbeständigen Salze.

Harnmenge 1000 CC.

Tiegel mit Asche von 10 CC. = 24,406 Grm.
Tiegel allein = 24,350 Grm.
Asche von 10 CC. = 0,056 Grm.

In 1000 CC. also 5,60 Grm. feuerbeständige Salze.

2. Eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze ist die folgende, die unter allen Umständen der ersteren vorzuziehen ist. *(Pharm. Centr. 1850, 534.)*

Eine abgemessene Menge Harn, 20—30 CC., verdampft man in einem gewogenen Porzellantiegel oder auch einer kleinen Platinschale nach § 37 im Wasserbade. Ist der Rückstand fast trocken geworden, so mischt man mit einem kleinen Platindraht etwa 1 bis 2 Gramm feingeriebenen und genau gewogenen Platinschwamm hinzu, und dampft das Ganze jetzt zur Trockne ab. Durch längeres Trocknen bei 110° C. erfährt man darauf, nach Abzug des Tiegelgewichts und des zugesetzten Platinschwamms, die Totalmenge der aufgelöst gewesenen organischen und unorganischen Stoffe. — Um nun die unorganischen Stoffe allein zu bestimmen, erhitzt man den platinhaltigen Rückstand über der Spirituslampe zuerst ganz gelinde, später etwas stärker, bis sämmtliche Kohle verbrannt, und der Rückstand eine hellgraue Farbe angenommen hat. Nach Abzug des Tiegelgewichts und des zugesetzten Platins bekommen wir den Gehalt des Harns an feuerbeständigen Salzen.

Die Einäscherung gelingt auf diese Art sehr schnell, da die sonst so leicht schmelzbare und dadurch schwer verbrennliche Kohle, durch den zugesetzten Platinschwamm in einem sehr porösen Zustande erhalten, und so der Luft ein ungehinderter Zutritt gestattet wird.

Die rückständige Masse ist ferner sehr geeignet, um die in Wasser löslichen Salze von den in Salzsäure löslichen gesondert bestimmen zu können. Man behandelt sie zu diesem Zwecke zuerst mit heissem Wasser so lange, als dadurch noch etwas aufgelöst wird, wovon man sich

Digitized by Google

durch Verdampfen eines Tropfens auf Platinblech leicht überzeugt. Die erhaltene wässerige Auflösung verdunstet man in einer gewogenen kleinen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, glüht den gebliebenen Rückstand ganz gelinde und berechnet, nach Abzug der Schale, die erhaltene Menge der in Wasser löslichen Salze auf die ganze Harnquantität.

Den mit heissem Wasser ausgelaugten Rückstand übergiesst man darauf mit Salzsäure, erhitzt und filtrirt nach einiger Zeit ab. Nach dem Auswaschen bleibt nun der benutzte Platinschwamm rein, bis auf eine Spur Kieselsäure, die der Harn enthielt, und die durch Erwärmen mit Kalilauge leicht entfernt werden kann, zurück und kann nach dem Glühen zu einer neuen Einäscherung benutzt werden. Die so erhaltenen Lösungen sind absolut farblos und frei von organischen Stoffen. Um in denselben die einzelnen Körper quantitativ zu bestimmen, in der wässerigen Lösung also das Kali, Natron, die Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure, in der salzsauren dagegen Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, muss man den gewöhnlichen bei Aschenanalysen zu befolgenden Weg einschlagen, dessen Beschreibung mich hier zu weit führen würde, daher ich auf *Fresenius'* quantitative Analyse, 3. Auflage, verweise.

§ 39.

Bestimmung des Farbstoffes.

Die jetzt zu beschreibende Methode ist erst ganz kürzlich von *Vogel* angegeben und wird sicherlich den Aerzten von Nutzen sein, wofür der Name *Vogel* bürgt. *(Archiv zur Förderung wissenschaftlicher Heilkunde. 1855. Heft 1, pag. 137.)*

A. *Die Farbentafel* (siehe die angeheftete Tabelle).

Durch eine grosse Reihe von Beobachtungen ist es *Vogel* gelungen, für die verschiedenen Nüancen des gesunden wie pathologischen Harns die gleich anzugebenden Farbentöne festzustellen, die er künstlich durch Mischung verschiedener Mengen Gummigutt, Karminlack und Berlinerblau nachgebildet hat. Er unterscheidet drei Gruppen oder Schattirungen.

I. Gruppe. Gelbliche Urine.

Die Farbe ist ein mehr oder weniger mit Wasser verdünntes Gelb (Gummigutt). Die Gruppe hat 3 Farbentöne, deren Ausgangspunct der sehr selten vorkommende vollkommen farblose Harn ist.

1. blassgelb (Gummigutt mit viel Wasser),
2. hellgelb (Gummigutt mit weniger Wasser),
3. gelb (Gummigutt mit sehr wenig Wasser).

II. Gruppe. Röthliche Urine.

Dem Gelben mischt sich mehr oder weniger Roth bei (Gummigutt mit Karminlack). Man bezeichnet die Harne dieser Gruppe mit dem Beiwort „hochgestellt". Es gehören hierher ebenfalls drei Farbentöne:

Digitized by Google

4. rothgelb. — Dem Gelben ist etwas Roth beigemischt, jedoch herrscht ersteres vor. (Gummigutt mit etwas Karminlack.)

5. gelbroth. — Die rothe Farbe ist neben dem Gelben deutlicher. (Gummigutt mit etwas mehr Karminlack.)

6. roth. — Das Rothe herrscht vor, doch ist ihm immer noch etwas Gelb beigemischt. (Karminlack mit etwas Gummigutt.)

III. Gruppe. Braune (dunkle) Urine.

Die rothe Farbe geht durch das Braune bis fast ins Schwarze über. (Gummigutt, Karminlack mit mehr oder weniger Berlinerblau.)

7. braunroth. — Dem Rothen ist etwas Braun beigemischt.

8. rothbraun. — Mehr Braun als das vorige.

9. braunschwarz. — Fast schwarz, jedoch mit einem Stich ins Braunrothe.

Zwischen diesen Farbentönen kann ein geübtes Auge noch intermediäre Nüancen unterscheiden, wo man dann sagen kann: die Farbe ist zwischen hellgelb und gelb; sie nähert sich mehr dem Rothgelben als dem Gelbrothen etc., doch sind nach *Vogel* die angegebenen neun Schattirungen ausreichend.

B. *Werthe dieser Farbentöne.* Diese Farbennüancen entsprechen gewissen Mengenverhältnissen des Farbstoffs. Es hat sich nämlich gefunden, dass durch Verdünnung einer höheren Nummer mit Wasser sich alle niedrigeren Nummern darstellen lassen. Alle neun Farbentöne liegen also in einer Reihe, so dass sich die Urinfarben als verschiedene Verdünnungen eines und desselben Farbstoffes betrachten lassen, wobei man natürlich von den selten vorkommenden zufälligen Färbungen durch Galle, Arznei- oder Speisepigmente etc. absehen muss. Diese Versuche quantitativ angestellt, ergeben, dass ein Harn mit der gleichen Menge Wasser verdünnt ungefähr die nächst niedere Schattirung giebt; 200 CC. Harn von gelbrother Farbe, mit 200 CC. Wasser verdünnt, werden also rothgelb u. s. w. Diese Verhältnisse sind für alle Theile der Scale so ziemlich gleich, woraus sich also ergiebt, dass dieselbe auch dienen kann, um den relativen Gehalt verschiedener Harne an Farbstoff quantitativ zu bestimmen.

Für solche quantitative Bestimmungen dient folgende Tabelle:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
1	2	4	8	16	32	64	128	256	blassgelb = I
	1	2	4	8	16	32	64	128	hellgelb = II
		1	2	4	8	16	32	64	gelb = III
			1	2	4	8	16	32	rothgelb = IV
				1	2	4	8	16	gelbroth = V
					1	2	4	8	roth = VI
						1	2	4	braunroth = VII
							1	2	rothbraun = VIII
								1	braunschwarz = IX.

Digitized by Google

C. *Anwendung der Methode.* Diese aufgestellte Tabelle dient uns zur quantitativen Vergleichung der entleerten Harnfarbstoffmengen, sie giebt an, wie viel gleiche Theile Harn von verschiedener Farbe verhältnissmässig Farbstoff enthalten. Wenn also ein gewisses Volum blassgelber Urin 1 Th. Farbstoff enthält, so enthält dasselbe Volum von gelbrothem 16 Theile, von rothem 32 Theile, von braunschwarzem 256 Theile etc. Es ergiebt sich ferner, dass ein Volum gelber Urin ebenso viel Farbstoff enthält, als 4 Volum blassgelber, 1 Volum rother ebenso viel als 4 Volum rothgelber, als 32 Volum blassgelber etc. Entleert daher Jemand in 24 Stunden 1000 CC. gelben Harnes, ein Anderer in derselben Zeit aber 4000 CC. blassgelben, so scheiden Beide gleichviel Farbstoff aus.

Um nun eine approximative Vergleichung durch Zahlen möglich zu machen, setzt *Vogel* die Quantität Farbstoff, welche 1000 CC. des blassgelben Urins enthalten = 1.

Damit man aber bei Vergleichung der Harnfarbe mit der Farbentabelle übereinstimmende Resultate erhält, muss der Harn erstens absolut klar, daher in den meisten Fällen filtrirt sein, und zweitens bei durchfallendem Lichte, in einer 4—5 Zoll dicken Schicht, betrachtet werden. Man benutzt daher Gläser von 4—5 Zoll Durchmesser, die 800—1000 CC. fassen können, da bei dünneren Schichten die Farbe, mit der Tabelle verglichen, heller erscheinen wird.

Beispiel.

In 24 Stunden 1800 CC. Harn von gelber Farbe.

1000 CC. blassgelber = 1 Theil Farbstoff, gelber enthält aber nach der Tabelle viermal mehr; wir bekommen also folgende Proportion:

1000 : 4 = 1800 : x = 7,2 = der Menge Farbstoff in 1800 CC. gelben Harns, der Farbstoff in 1000 CC. blassgelben Harns = 1 gesetzt.

II. Bestimmungen der einzelnen Körper.

Die Titrirmethode.

§ 40.

Durch die Anwendung dieser Bestimmungsmethoden in der Harnanalyse ist dieselbe bedeutend vereinfacht und um vieles schneller auszuführen. Bei der Gewichtsbestimmung eines Körpers durch Titrirung, bestimmen wir aber denselben nicht durch Wägung der durch irgend ein Reagens gefällten Verbindung, sondern wir ermitteln die Menge der zur Vollendung irgend einer Reaction nöthigen Reagenslösung, und berechnen aus dieser die Quantität des vorhanden gewesenen Stoffes. Diese Bestimmungen, die immer durch Messung der verbrauchten Reagenslösung ausgeführt werden, gelingen jedoch nur unter gewissen Umständen, von denen ihre Genauigkeit allein abhängt, und diese sind folgende:

Digitized by Google

1. Der Wirkungswerth der Reagenslösung muss aufs Genaueste bekannt sein, ebenso wie sich die Menge dieser verbrauchten titrirten Lösungen genau bestimmen lassen muss.

2. Die Beendigung der Reaction, d. h. der Punct, wo man gerade genug von der titrirten Flüssigkeit zugesetzt hat, muss sich auf eine deutliche augenfällige Art zu erkennen geben.

3. Die Zersetzung, auf deren Vollführung die Analyse beruht, muss sich stets gleich bleiben.

4. Die Zersetzung muss so geleitet werden, dass von dem wirkenden oder gegenwirkenden Agens nichts verloren geht.

Allgemeine Anhaltepuncte zur Erreichung dieser Bedingungen lassen sich nicht gut geben, da dieselben ja bei jedem einzelnen Körper sich anders gestalten und daher erst bei diesen ausführlich besprochen werden sollen. Bevor ich jedoch zu den einzelnen Methoden selbst übergehe, ist es nöthig, die dazu erforderlichen Apparate, sowie das Allgemeine ihrer Ausführung zu besprechen.

Fig. 10.

I. Apparate.

§ 41.

Wegen der Vorzüglichkeit des französischen Gewichts- und Maasssystems, bedienen wir uns zur Ausführung quantitativer chemischer Bestimmungen nur dieses. Bekanntlich herrscht bei diesem ein inniger Zusammenhang zwischen Volum und Gewicht, so dass 1000 CC. Wasser = 1 Liter im Zustande der grössten Dichtigkeit, also bei + 4° gemessen, genau ein Kilogramm oder 1000 Gramm wiegen; ein Cubik-Centimeter entspricht daher genau einem Gramm.

Die uns zur Ausführung der Titriranalysen dienenden Maassgefässe sind also alle in Cubik-Centimeter (CC.) eingetheilt; als solche besprechen wir:

1. *Die graduirte Pipette.* Es sind die Glasapparate, deren Form die Figur 10 a. b. zeigt; sie dienen uns zum Abmessen der erforderlichen Flüssigkeiten, und tragen daher im Halse eine Marke, bis zu der gefüllt, sie gerade 50, 20, 15, 10, 4, 3 Cubik-Centimeter enthalten. Beim Abmessen taucht man das Ende *c* in die Flüssigkeit und saugt bei *b*, bis die Flüssigkeit über die Marke im Halse gestiegen ist; mit einem wenig feuchten (weder ganz trocknen noch nassen) Finger verschliesst man darauf die obere Oeffnung, und lässt durch gelindes Lüften des Fingers die Flüssigkeit genau bis an die Marke ausfliessen, indem man das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit

Digitized by Google

in eine Ebene bringt. Hat man diesen Punct erreicht, so schliesst man mit dem Finger wieder fest, und kann nun den Inhalt in jedes beliebige Gefäss auslaufen lassen. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, wie die Pipette graduirt ist, ob man also den letzten Tropfen, der nach einiger Zeit sich in der unteren Mündung sammelt und durch Ausblasen entfernt werden kann, mitnehmen muss oder nicht. Für Harnanalysen braucht man Pipetten von 50, 30, 15, 10, 4 und 3 CC., um für alle Fälle ausgerüstet zu sein.

Zum Abmessen der titrirten Lösungen dienen uns folgende Apparate:

2. *Die Mohr'sche Pipette.* Diese Pipetten sind ihrer ganzen Länge nach graduirt und fassen 30—40 CC., deren jeder einzelne wieder in 10 Theile (also $\frac{1}{10}$ CC.) eingetheilt ist. (Fig. 11.) Sie sind oben nicht ausgezogen, so dass man Flüssigkeiten bequem eingiessen, und die Oeffnung darauf mit einem Kork verschliessen kann. Um nun aus diesen Pipetten die titrirten Lösungen tropfenweise ausfliessen lassen zu können, dient uns folgende äusserst einfache, und zugleich all' und jeden Anforderungen entsprechende Vorrichtung. In ein kurzes Stückchen vulcanisirten Kautschuckrohres, Fig. 12 *aa*, welches durch eine Drahtklammer *bb* zusammengepresst und hierdurch hermetisch verschlossen ist, aber

Fig. 11.

Fig. 12.

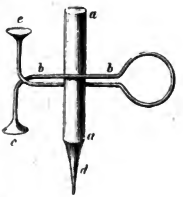
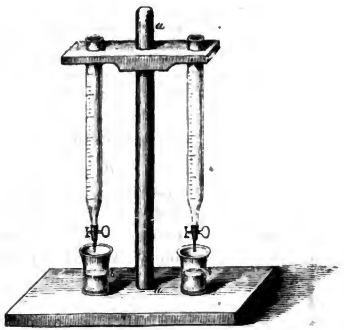


Fig. 13.



durch einen geringeren oder stärkeren Zusammendruck der beiden Platten *cc* mehr oder weniger geöffnet werden kann, steckt man unten ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *d*. Dies Kautschuckröhrchen

Digitized by Google

stülpt man über das verjüngte Ende *b* der Fig. 11, und befestigt die Pipette darauf mittelst eines Korkes an ein Holzgestell, so dass sie vollkommen vertical herunterhängt. Die ganze Vorrichtung zeigt uns Figur 13. Zum Gebrauche füllt man die Pipette bis zum Punkte *0* mit der titrirten Flüssigkeit, misst den zu prüfenden Harn in das Gläschen *b* ab, und lässt darauf durch Oeffnen der Drahtklammer (Quetschhahn) die titrirte Lösung, zuletzt tropfenweis, zutreten, bis der richtige Punct genau getroffen ist. Man kann mit dieser sinnreichen Vorrichtung nicht allein ein schnelleres Entleeren, sondern auch ein ganz sicheres Ausfliessen einzelner Tropfen erreichen. Zweckmässig hat man an einem Gestell zwei oder mehrere derartige Pipetten, die man, ganz oder halb gefüllt, ruhig stehen lassen kann, sobald man die obere Oeffnung mit einem Kork verschliesst, um der Verdunstung vorzubeugen.

Fig. 14.

Zu demselben Zwecke dient auch

3. *Die graduirte Bürette.* Die gewöhnlichste Form dieses sinnreichen Instrumentes ist in Figur 14 abgebildet. Die enge Röhre dient als Ausguss, und muss daher etwas tiefer liegen als die Oeffnung des weiteren Rohres, damit sich die Flüssigkeit bequem ausgiessen lässt. Diese Büretten halten entweder 30 CC., und sind dann wie die Pipetten Fig. 11. in $^1/_{10}$ CC. eingetheilt, oder sie enthalten 50 CC., und sind dann in 100 Grad getheilt, von denen jeder $^1/_2$ CC. ausmacht. Zum Gebrauch füllt man sie bis über den Punct *0* mit der titrirten Lösung und giesst alsdann den Ueberschuss genau bis zu *0* aus der engen Röhre aus. Durch die oben beschriebene Mohr'sche Einrichtung werden diese leicht zerbrechlichen Instrumente ziemlich überflüssig.

Fig. 15.

4. *Der graduirte Cylinder.* Derselbe dient zur Bereitung der titrirten Lösungen und ist in Fig. 15 abgebildet. Ein solcher Cylinder muss 500 — 600 CC. fassen und auf je 5 CC. einen Theilstrich haben.

Alle diese angeführten Apparate liefert von grosser Vorzüglichkeit und zu den billigsten Preisen Herr Mechaniker Niemann in Alfeld bei Hannover.

Digitized by Google

II. Ausführung.

§ 42.

Bei der Ausführung einer Titrirmethode müssen wir, wie schon oben bemerkt, unseren grössten Fleiss auf die Bereitung der dazu erforderlichen titrirten Lösungen verwenden, da ja lediglich von der Genauigkeit dieser, die Richtigkeit der erhaltenen Resultate abhängt. Eine specielle Vorschrift hierzu wird bei einer jeden Methode gegeben werden, und ist dabei zu bemerken, dass solche Normallösungen immer nur bei mittlerer Temperatur bereitet und benutzt werden dürfen, da sich ja durch Hitze ihr Volumen bedeutend verändern würde. Ferner sind beim Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Maassgefässen einige Cautelen zu beobachten, die bei der Ausführung genau zu befolgen sind.

1. Man hat darauf zu achten, dass keine Blasen den Stand der Flüssigkeit ungenau machen; dieselben sind also entweder durch Abwarten oder Zerdrücken mit einem Glasstabe zu entfernen.

2. Die Flüssigkeitsoberfläche muss wagerecht stehen; man erreicht dies bei den Pipetten durch freies Herabhängenlassen, bei den Büretten aber am besten, wenn man sie flach gegen eine Fensterscheibe legt.

Fig. 16.

3. Giesst man irgend eine Flüssigkeit in eine enge Röhre, so bemerkt man, dass die Oberfläche derselben in Folge der Capillarität eine Curve bildet; betrachtet man diese, am besten bei durchfallendem Lichte näher, so lassen sich mit Leichtigkeit mehrere Zonen darin unterscheiden. (Fig. 16.) Es ist nun beim Ablesen nicht gleichgültig, ob bald der obere, bald der untere Rand oder die Mitte der Curve mit der Theilungsmarke der Röhre zusammenfällt. Am genauesten fallen aber die Messungen aus, wenn man, nachdem die Pipette oder Bürette in perpendiculäre Lage gebracht ist, das Auge mit dem unteren geraden Rande der dunklen Zone Fig. 16 *a* in eine Ebene bringt, und nach diesem die Theilungsmarke der Röhre abliest; bei durchfallendem Lichte besonders lässt sich dieser Rand am schärfsten einstellen und beobachten.

Hat man auf diese Art den zu prüfenden Harn abgemessen, und die Pipette oder Bürette ebenso mit der titrirten Lösung gefüllt, so lässt man nun letztere nach und nach, zuletzt tropfenweise, zufliessen, bis der Endpunct des Versuchs deutlich hervortritt. Zeigt sich dieser in der ganzen Flüssigkeit auf eine augenfällige Art, so ist dies ein grosser Vorzug der Methode; ist dies aber nicht der Fall, so muss man gegen Ende des Versuchs die Mischung häufig prüfen, bis man endlich den richtigen Punct getroffen hat. Eine jede Methode hat meistens hierzu ihre eigene Reaction und kann diese daher erst bei den einzelnen besprochen werden. Hat man also bis zu diesem Punkt die titrirte Lösung zugesetzt, so liest

Digitized by Google

man mit den oben angegebenen Cautelen das verbrauchte Volum ab, und berechnet daraus den Gehalt des zu bestimmenden Körpers.

Haben wir z. B. zur Bestimmung des Harnstoffs in 10 CC. Harn 20 CC. einer Quecksilberlösung verbraucht, von der jeder CC. genau 10 Milligramm Harnstoff entspricht, so sind mithin in jenen 10 CC. Harn (20 × 10) 200 Milligramm Harnstoff, in 1000 CC. also 20,00 Grm.

Endlich ist noch zu bemerken, dass man sich bei Anwendung der Büretten in Acht zu nehmen hat, damit nicht, durch zu starkes Neigen derselben, Flüssigkeit aus dem weiten Rohre verschüttet wird. Es tritt dies leicht ein, wenn in der engen Ausgussröhre ein Tropfen hängen geblieben ist, der nun die Flüssigkeitssäule verhindert vorzudringen; durch Hineinblasen in jene lässt sich jedoch dieser störende Umstand leicht beseitigen.

Durch Titrirung lassen sich im Harn das Kochsalz, der Harnstoff, die Phosphorsäure, die freie Säure, die Schwefelsäure und der Zucker bestimmen.

Chlorbestimmung.

(Kochsalz.)

§ 43.

A. *Princip.* Das dieser ausgezeichneten Titrirmethode zu Grunde liegende Princip ist schon § 14, 5 beim Chlornatrium besprochen; wir haben uns daher hier nur zu erinnern, dass in einer Lösung von Kochsalz, die zugleich Harnstoff enthält, nicht eher ein bleibender Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt wird, als bis sämmtliches vorhandenes Kochsalz zersetzt, und dadurch das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd in Sublimat verwandelt ist. Der nächste Tropfen Quecksilberlösung wird nun, sobald er kein Kochsalz mehr vorfindet, einen bleibenden Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd geben.

1 Aequivalent Kochsalz (1 Aeq. Chlor) entspricht einem Aequivalent salpetersaurem Quecksilberoxyd; kennt man daher die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, welche man der kochsalzhaltigen Harnstofflösung, von unbekanntem Gehalt an Kochsalz, bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages zugesetzt hat, so weiss man damit den Chlor- oder Kochsalzgehalt dieser Lösung.

Die Methode erfordert folgende Lösungen, deren Bereitung ich zuerst angeben will.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Diese Lösung muss in 10 CC. genau 0,200 Grm., in 1000 CC. (1 Liter) also 20 Grm. Kochsalz enthalten, und lässt sich leicht darstellen, indem man 20 Grm. reines geglühtes Chlornatrium in Wasser auflöst, und die Flüssigkeit

Digitized by Google

bis zu 1000 CC. verdünnt. Uebergiesst man jedoch reines durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken mit Wasser, so löst sich bei einer Temperatur von 12 bis 24°, und wenn man die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt, eine unveränderliche Menge Salz auf. 10 CC. dieser klar filtrirten Lösung enthalten nach *Liebig's*, *Fehling's* und eignen Bestimmungen 3,184 Grm. Kochsalz.

Messen wir daher mit den oben angegebenen Cautelen 20 CC. dieser Kochsalzlösung mit einer Pipette ab und verdünnen wir diese bis auf 318,4 CC., so sind darin 6368 Milligrm., in 10 CC. also genau 200 Milligrm. Kochsalz.

2. Harnstofflösung. Dieselbe muss in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthalten, in 1 CC. demnach 40 Milligrm. Man bereitet sie durch Abwägen von 4 Grm. Harnstoff, Auflösen und Verdünnen der Lösung bis auf 100 CC.

3. Salpetersaure Quecksilberoxydlösung von bekanntem Gehalt. Diese Lösung muss im Liter 17,06 Grm. Quecksilber enthalten. 1 CC. entspricht dann genau 10 Milligrm. Kochsalz.

a. Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxyds. Da die Quecksilberlösung absolut rein sein muss von Wismuth, Blei, Silber und Quecksilberoxydul, so hat man auf die Bereitung grosse Sorgfalt zu verwenden.

Steht chemisch reines Quecksilber zur Verfügung, so braucht man nur 17,06 Grm. davon abzuwägen, in ein Becherglas zu bringen, dasselbe mit einem grossen Uhrglase zu bedecken, und so lange mit starker, chlorfreier Salpetersäure zu erwärmen, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt und ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Chlornatrium geprüft, keine Trübung von Quecksilberchlorür mehr zeigt. Die so erhaltene Oxydlösung dampft man im Wasserbade bis zum Syrup ab und verdünnt sie hierauf mit Wasser bis zum Liter. Sollte sich hierbei basisches Salz abscheiden, so bringt man dieses durch ein Paar Tropfen Salpetersäure zum Verschwinden. Diese Lösung muss nun noch mit der Kochsalzlösung 1 auf ihre Richtigkeit, wie gleich angegeben werden soll, geprüft werden.

Hat man kein reines Quecksilber (das käufliche ist nie rein), so verschafft man sich durch Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure, Concentriren und Erkalten, eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Die Krystalle werden von der unreinen Mutterlauge getrennt, mit etwas verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser abgewaschen, darauf in Salpetersäure aufgelöst, und wie vorhin in Oxyd übergeführt. Die im Wasserbade bis zum Syrup abgedampfte Lösung verdünnt man mit dem zehnfachen Volum Wasser. Scheidet sich aus dieser Mischung in 24 Stunden basisches Salz ab, so filtrirt man sie am einfachsten davon ab.

Die so erhaltene Lösung muss nun auf einen bestimmten Gehalt an Oxyd gebracht werden, d. h. man muss sie titriren.

Digitized by Google

b. Titrirung der Quecksilberlösung. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Man titrirt sie entweder direct mit einer Lösung von reinem Kochsalz von bestimmtem Gehalt (Kochsalzlösung 1), oder man bestimmt den Gehalt an Quecksilberoxyd und verdünnt sie sodann mit so viel Wasser, dass im Liter 17,06 Quecksilber enthalten sind. 1 CC. dieser Lösung entspricht dann 10 Milligrm. Chlornatrium oder 6,065 Milligrm. Chlor. Für diesen zweiten Weg ist von *Liebig* eine eigne Titrirmethode des Quecksilbers angegeben, die ich im folgenden Paragraphen besprechen werde.

Die Titrirung mit der Kochsalzlösung führt man auf folgende Art aus: 10 CC. der Normalkochsalzlösung 1 misst man mit einer Pipette ab, lässt dieselbe in ein kleines Becherglas fliessen, setzt 3 CC. der Harnstofflösung 2, und 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von reinem Glaubersalz zu. Man füllt nun die verdünnte Quecksilberlösung in eine Mohr'sche Pipette oder eine Bürette auf die oben § 42 angegebene Art, und lässt sie tropfenweise in die Lösung von Harnstoff und Kochsalz fliessen, die man in eine rotirende Bewegung versetzt. Sobald in der Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag bleibend entsteht, ist die Probe fertig. Ein Opalisiren der Flüssigkeit aber darf man nicht berücksichtigen, da es von einer Spur fremder Metalle herrührt, und sich wohl von der plötzlichen wolkigen Trübung unterscheiden lässt, welche die Bildung der Harnstoff-Quecksilberverbindung und damit die Beendigung der Analyse anzeigt. Die Quecksilberlösung darf hierbei nicht zu concentrirt sein; hat man also bis zu diesem Punct z. B. 7,8 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ist sie zu concentrirt, um eine genaue Bestimmung zuzulassen; man verdünnt sie daher mit ihrem gleichen Volum Wasser und macht die Probe zum zweiten Mal. Haben wir jetzt auf 10 CC. der mit Harnstoff versetzten Kochsalzlösung bis zur Bildung einer Trübung 15,5 CC. Quecksilberlösung nöthig gehabt, so setzt man zu je 155 CC. Quecksilberlösung

45 CC. Wasser

200 CC.

wodurch man einer Lösung erhält, von der 20 CC. genau 200 Milligrm. Kochsalz, oder 1 CC. 10 Milligrm. Kochsalz, oder 6,065 Milligrm. Chlor anzeigen. Ein Controlversuch muss endlich bestätigen, dass man auf obige 10 CC. Normalkochsalzlösung (= 0,200 Grm.) 20 CC. der Quecksilberlösung genau bedarf, um bei dem letzten Tropfen eine deutliche Trübung zu bekommen. Den Grad dieser Trübung muss man sich wohl merken, denn dadurch, dass man bei der eigentlichen Bestimmung im Harn bald bis zur Entstehung einer starken, bald nur bis zur schwachen Trübung die Quecksilberlösung zusetzt, entsteht ein Fehler, den man bei einiger Uebung leicht beseitigt.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass die Harnstoff-Quecksilberverbindung in verdünnter Salpetersäure etwas löslicher, als in reinem Wasser, und in diesem wieder mehr als in einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff ist. Im Harn haben wir nun mehr Harnstoff, als wir

Digitized by Google

der Kochsalzlösung bei der Titrirung zusetzten, es wird sich also durch die frei gewordene Salpetersäure salpetersaurer Harnstoff bilden, der die Löslichkeit des Harnstoff-Quecksilberoxyds vermindert. Bei der Titrirung der Quecksilberlösung mit der Normalkochsalzlösung, die keine fremden Salze und nur eine geringe Menge Harnstoff enthält, werden wir daher einen kleinen Ueberschuss zufügen müssen, weil die ersten Spuren des Niederschlags durch die frei gewordene Salpetersäure gelöst werden. Wir setzen daher der Kochsalzlösung bei der Titrirung der Quecksilberlösung 5 CC. einer gesättigten Glaubersalzlösung hinzu, wodurch saures schwefelsaures Natron gebildet wird, das ebenso, wie der bei der Titrirung im Harn gebildete salpetersaure Harnstoff, die Löslichkeit der Quecksilber-Harnstoffverbindung vermindert, und beugen also dadurch dem sonst entstehenden Fehler vor.

4. Barytlösung. Man bereitet sie durch Vermischen von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Baryt mit 2 Volum ebenfalls kalt gesättigtem Aetzbarytwasser.

C. *Ausführung im Harn.*

Will man im Harn den Kochsalzgehalt bestimmen, so muss zuerst die darin enthaltene Phosphorsäure entfernt werden, wozu die Barytlösung 4 dient. Von dieser Lösung vermischt man 20 CC. mit 40 CC. Harn und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht angefeuchtetes Filter ab; ist das Filtrat alkalisch, so sättigt man es sehr vorsichtig mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eben eine schwach saure Reaction zeigt.

Zum Versuch misst man 15 CC. dieser Flüssigkeit, also 10 CC. Harn entsprechend, mit einer Pipette, die dieses Volum ohne Unterabtheilung genau fasst, ab und lässt die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas fliessen. Aus der Mohr'schen Pipette oder einer Bürette lässt man darauf die titrirte Quecksilberlösung 3 zufliessen, bis sich die wohl gemerkte bleibende Trübung eingestellt hat. Hat man diesen Punct erreicht, so liest man die verbrauchten CC. ab, ein jeder entspricht 10 Milligrm. (0,010) Kochsalz oder 6,056 Milligrm. Chlor, und berechnet daraus den Gehalt der ganzen Harnmenge.

Beispiel.

15 CC. obiger Mischung = 10 CC. Harn bedurften bis zur bleibenden Trübung 15 CC. Quecksilberlösung, so entsprechen diese 150 Milligrm. (0,150) Kochsalz in 10 CC. Harn. 1000 CC. enthalten also 15,00 Grm.

Modification dieser Ausführung bedingt durch einen Albumingehalt des Harns siehe beim Harnstoff § 45 D.

Anhang.

§ 44.

Quecksilberbestimmung nach Liebig.

A. *Princip.* Das dieser Titrirmethode zum Grunde liegende Princip ist ebenfalls schon § 16 B. 5. beim phosphorsauren Natron angegeben.

Digitized by Google

Wir haben daselbst gesehen, dass ein Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, so lange er noch nicht krystallinisch geworden ist, sich mit Leichtigkeit durch Zusatz von Kochsalz wieder auflöst, indem sich Sublimat bildet, wodurch phosphorsaures Natron nicht gefällt wird. Ein Aequivalent phosphorsaures Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Auflösung 4 Aeq. Chlornatrium; kennen wir also den Gehalt der hierzu verbrauchten Volumina Kochsalzlösung, so berechnet sich daraus leicht die Menge des vorhandenen Quecksilberoxyds.

Wir bedürfen zur Ausführung 2 Lösungen.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Die zur Titrirung des Quecksilberoxyds dienende Kochsalzlösung muss im Liter 10,852 Grm. Chlornatrium enthalten. Wir können daher diese Quantität reines und geglühtes Kochsalz abwägen, in Wasser auflösen, und die Flüssigkeit bis zu einem Liter verdünnen, oder einfacher 20 CC. der oben § 43 B. 1. besprochenen kalt gesättigten Kochsalzlösung, die also 6,368 Grm. enthalten, bis auf 586,8 CC. verdünnen. In beiden Fällen bekommt man eine Normallösung, die in jedem CC. 0,010852 Grm. Kochsalz enthält, entsprechend 0,020 Grm. Quecksilberoxyd. Jeder bei der Titrirung verbrauchte CC. zeigt also 20 Milligrm. Quecksilberoxyd an.

2. Eine kalt gesättigte Lösung von phosphorsaurem Natron. Zu ihrer Darstellung übergiesst man reines officinelles phosphorsaures Natron mit kaltem Wasser und lässt unter Umschütteln 24 Stunden stehen.

C. *Ausführung.*

Es ist bei dieser Methode ebenfalls nothwendig, dass die Quecksilberlösung nicht zu concentrirt ist, und zwar theils der genaueren Abmessung wegen, theils weil sich die Grenzen der Reaction in verdünnten Flüssigkeiten schärfer wahrnehmen lassen als in concentrirten; es ist gut, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als 180—200 Milligrm. Oxyd enthält.

Wir machen daher zuerst folgenden vorläufigen Versuch. Man misst 10 CC. der Normalkochsalzlösung ab, versetzt sie mit 4 CC. der gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron, und lässt nun die zu prüfende Quecksilberlösung so lange tropfenweise zufliessen, bis eine bleibende Trübung entstanden ist.

Hat man hierzu etwa 5 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ist diese zu concentrirt; es sind darin 200 Milligrm. Oxyd (in 10 CC. also 400 Milligrm.). Wir müssen sie daher vor der eigentlichen Prüfung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnen.

Von der so verdünnten Quecksilberlösung misst man wieder 10 CC. ab, und versetzt sie in einem Becherglase mit 4 CC. der phosphorsauren Natronlösung. Die Bürette muss jetzt schon mit der Kochsalzlösung gefüllt sein, und diese lässt man darauf unter beständigem Umrühren so lange,

Digitized by Google

zuletzt sehr langsam, zufliessen, bis der Niederschlag verschwunden und die Flüssigkeit wieder absolut klar geworden ist.

Hierbei ist jedoch wohl zu bemerken, dass der Zusatz der Kochsalzlösung rasch erfolgen muss, denn wenn das gefällte phosphorsaure Quecksilberoxyd nur wenige Minuten in der Flüssigkeit stehen bleibt, so wird es krystallinisch und löst sich nun nicht wieder auf. Ferner darf die Quecksilberlösung nicht zuviel freie Säure enthalten; reagirt sie daher nach dem Zusatz des phosphorsauren Natrons noch stark sauer, so neutralisirt man sie vorher mit einigen Tropfen kohlensaurer Natronlösung, bis sich basisches Salz niederschlägt, bringt dieses durch ein oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung, fügt jetzt 4 CC. phosphorsaures Natron hinzu, und titrirt mit der Kochsalzlösung wie vorhin.

Es ist einleuchtend, dass man, um das phosphorsaure Quecksilberoxyd wieder aufzulösen, einen kleinen Ueberschuss der Kochsalzlösung zusetzen muss, wodurch aber der wahre Gehalt an Quecksilberoxyd vergrössert wird. Operirt man umgekehrt, lässt man die Quecksilberlösung zu einem Gemisch der Kochsalzlösung mit phosphorsaurem Natron fliessen, so setzt man, um den Niederschlag entstehen zu machen, immer etwas Quecksilberlösung mehr zu. Nach letzterem Verfahren fällt also die Quecksilberbestimmung etwas zu niedrig aus.

Combinirt man aber beide Methoden, so bekommt man sehr genaue Resultate; man operirt daher am sichersten also:

(Methode I.) Man misst 10 CC. der Quecksilberlösung ab, setzt 4 CC. der phosphorsauren Natronlösung zu, und lässt sogleich, ohne zu warten, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, die Kochsalzlösung zuletzt sehr langsam zufliessen. Angenommen, man habe hierzu 12,5 CC. verbraucht.

(Methode II.) Jetzt misst man genau 12,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 4 CC. phosphorsaures Natron zu, und lässt zu dieser Mischung von der nämlichen Quecksilberlösung zufliessen, bis ein bleibender Niederschlag erscheint.

Haben wir hierzu z. B. 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so bekommen wir jetzt durch folgende Zusammenstellung den wahren Gehalt.

Es wurden verbraucht auf

(Methode I.)	10	CC. Quecksilberlösung	12,5	CC. Kochsalzlösung.
(Methode II.)	10,25	CC. „	12,5	CC. „
	20,25	CC. Quecksilberlösung	also 25	CC. Kochsalzlösung.

Ein jeder CC. der Kochsalzlösung zeigt 20 Milligrm. Quecksilberoxyd an, daher entsprechen 25 CC. derselben, welche verbraucht worden sind, $(20 \times 25) = 500$ Milligrm. Quecksilberoxyd, welche in 20,25 CC. der verdünnten Quecksilberlösung enthalten sind. Da wir letztere aber vor der eigentlichen Prüfung mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnen mussten, so entsprechen 20,25 CC. dieser verdünnten 10,125 CC. der ursprünglichen Lösung, in welcher also 500 Milligrm. Oxyd enthalten sind.

Digitized by Google

Harnstoffbestimmungen.

§ 45.

A. *Princip.* Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Harnstoff eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, und neutralisirt man die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen flockigen, aufgequollenen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Fährt man mit dem Zusatz der Quecksilberlösung und des kohlensauren Natrons abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so tritt ein Punct ein, bei dem die Mischung durch den Zusatz des kohlensauren Natrons eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basischem Salz, annimmt. Filtrirt man jetzt ab, so enthält die Flüssigkeit keine bestimmbare Menge Harnstoff mehr; aller Harnstoff ist in Verbindung mit Quecksilberoxyd gefällt. Der entstandene Niederschlag enthält auf 1 Aequivalent Harnstoff 4 Aequivalente Quecksilberoxyd. Die oben beschriebene gelbe Färbung mit kohlensaurem Natron wird also nicht eher eintreten, als bis man auf 10 Theile Harnstoff in der Harnstofflösung ein Volum der Quecksilberlösung zugesetzt hat, worin sich 77 Th. Oxyd befinden; dies sind aber 4 Aeq. auf 1 Aeq. Harnstoff.

Setzt man aber der Harnstofflösung nicht mehr Quecksilberlösung hinzu, als zur genauen Fällung nöthig ist, so bleibt also die Mischung mit kohlensaurem Natron noch weiss, lässt man dieselbe aber nun einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlags, derselbe wird krystallinisch und die überstehende Flüssigkeit giebt jetzt mit Alkalien einen gelben Niederschlag. In der sauren Lösung wird nämlich durch längeres Stehen die Verbindung mit 4 Atom Quecksilberoxyd zurückgeführt in eine Verbindung, die weniger Oxyd enthält, d. h. ein Theil des Quecksilberoxyds tritt wieder in Lösung.

Um nun den Punct zu treffen, bei dem aller Harnstoff gefällt ist, ob man also die richtige, zur Hervorbringung der Verbindung mit 4 Atom Quecksilberoxyd nöthige, Menge des Quecksilbersalzes zugesetzt hat, ist ein Neutralisiren mit kohlensaurem Natron nothwendig. Wenn die Mischung, z. B. ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen kohlensaurer Natronlösung vermischt, weiss bleibt, so befindet sich in der Flüssigkeit noch freier Harnstoff; erst dann, wenn sich beim Zusammenfliessen der beiden Tropfen an der Oberfläche derselben eine gelbe Haut zeigt, ist die Grenze erreicht, oder richtiger schon ein wenig überschritten. Zur Hervorbringung dieser Endreaction bedarf man nur einer sehr geringen Menge überschüssigen Quecksilberoxyds.

Kennen wir also den Gehalt unserer Quecksilberlösung an Oxyd und bestimmen wir ferner das Volum derselben, welches wir einer Harnstofflösung von unbekanntem Gehalt bis zur völligen Ausfällung zusetzen mussten (bis also beim Neutralisiren eines Tropfens der Mischung mit

Digitized by Google

kohlensaurem Natron eine gelbe Färbung sich zeigt), so lässt sich daraus der Gehalt der Lösung an Harnstoff berechnen. Oder hat man umgekehrt zur Fällung einer bekannten Menge Harnstoff, z. B. 100 Milligrm., ein gewisses Volum der Quecksilberlösung nöthig gehabt, so wird in Harnstofflösungen von unbekanntem Gehalt dasselbe Volum der Quecksilberlösung die nämliche Menge Harnstoff, also 100 Milligrm., anzeigen.

B. *Bereitung der erforderlichen Lösungen.*

1. Harnstofflösung von bekanntem Gehalt. Man löst 4 Grm. reinen, bei 100° getrockneten, Harnstoff in Wasser auf und verdünnt so weit, dass das Volum der Flüssigkeit genau 200 CC. beträgt. 10 CC. dieser Lösung enthalten also genau 200 Milligrm. Harnstoff.

2. Salpetersaure Quecksilberoxydlösung. Die zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn dienende Quecksilberlösung muss so concentrirt sein, dass 20 CC. derselben genau hinreichen, um den Harnstoff in 10 CC. der Lösung 1 (worin also 200 Milligrm. Harnstoff sind) sicher auszufällen.

1 CC. der Quecksilberlösung soll also 10 Milligrm. Harnstoff entsprechen, und zu diesem Zweck muss sie erstens eine Quantität Oxyd enthalten, welche ausreicht, um mit 200 Milligrm. Harnstoff die Verbindung mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd zu bilden, ferner aber einen kleinen Ueberschuss, welcher dient, um die vollständige Fällung des Harnstoffs anzuzeigen; so zwar, dass bei der Hinzufügung des letzten Tropfens der 20 CC. zu 10 CC. der Harnstofflösung, wenn einige Tropfen der Mischung mit kohlensaurem Natron auf einem Uhrglase versetzt werden, eine deutliche gelbe Färbung wahrnehmbar ist.

Liebig hat gefunden, dass auf 100 Milligrm. Harnstoff, welche der Rechnung nach 720 Milligrm. Quecksilberoxyd bedürfen, 10 CC. der Quecksilberlösung 772 Milligrm. Oxyd enthalten müssen, um auch in verdünnten Flüssigkeiten eine deutliche Reaction auf Quecksilberoxyd mit kohlensaurem Natron zu bekommen. Jeder CC. der Lösung muss also einen Ueberschuss von 5,2 Milligrm. Quecksilberoxyd enthalten; ein Liter also im Ganzen 77,2 Grm. Oxyd oder 71,48 reines Quecksilber.

a. Bereitung aus reinem Quecksilber.

Hat man chemisch reines Quecksilber, so wägt man 71,48 Grm. davon ab, bringt dieses in ein Becherglas und löst es darin in reiner Salpetersäure auf. Ist die Lösung erfolgt, so erwärmt man unter häufigem Zusatz von Salpetersäure so lange, bis man keine Spur von salpetrigsauren Dämpfen mehr entweichen sieht, bis also das Oxydul in Oxyd vollkommen übergeführt ist, und dampft sie nun in demselben Glase bis zur Syrupdicke ab. Das so erhaltene salpetersaure Quecksilberoxyd wird darauf mit Wasser genau bis zu einem Liter verdünnt; sollte sich hierbei basisches Salz abscheiden, so lässt man dasselbe sich absetzen, giesst die klare Flüssigkeit vorsichtig ab, und bringt den Niederschlag durch ein oder zwei Tropfen

Digitized by Google

Salpetersäure wieder in Lösung. Die so erhaltene Lösung muss nun auf ihre Richtigkeit, wie gleich angegeben werden soll, geprüft werden.

b. Bereitung aus salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Hat man kein chemisch reines Quecksilber zu seiner Verfügung, so muss man sich, auf gleiche Weise wie beim Kochsalz angegeben (§ 43. B. 3. a.), eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul verschaffen, und dieses durch Salpetersäure in Oxyd überführen.

Der Gehalt der so erhaltenen Lösung an Quecksilberoxyd ist natürlich unbekannt und muss daher zuvor ermittelt werden; hierzu dient uns die § 44 beschriebene Titrirmethode. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung mit ihrem fünf- oder zehnfachen Volum Wasser, je nach ihrer Concentration, verdünnt und in 10 CC. dieser verdünnten Lösung den Oxydgehalt mit phosphorsaurem Natron und der titrirten Kochsalzlösung § 44 annäherungsweise bestimmt.

Haben wir z. B. zu 10 CC. der fünffach verdünnten Lösung 18,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht, so berechnet sich der Wasserzusatz hiernach leicht.

Zu 10 CC. der nicht verdünnten Quecksilberlösung sollten 38,6 CC. Kochsalzlösung (entsprechend $20 \times 38{,}6 = 772$ Milligrm. Quecksilberoxyd) verbraucht werden, es sind dazu verbraucht $5 \times 18{,}5 = 92{,}5$ CC. Kochsalzlösung. Erfordern nun 10 CC. der concentrirten Quecksilberlösung 92,5 CC. Kochsalzlösung, so hat man 4,16 CC. derselben genau nöthig für 38,6 CC. Kochsalzlösung. In 416 CC. sind also 77,2 Grm. Quecksilberoxyd, genau die Menge, die ein Liter enthalten soll; wir *haben* also nur 416 CC. der concentrirten Lösung auf ein Liter zu verdünnen, um eine Lösung zu bekommen, von der 1 CC. genau 10 Milligrm. Harnstoff anzeigt.

Es ist jedoch zweckmässig, nicht gleich die berechnete Wassermenge zuzusetzen, sondern etwas weniger, und die Lösung dann mit der Harnstofflösung 1 zu prüfen und fertig zu machen. Dies führt man auf folgende Art aus.

c. Titrirung der bereiteten Quecksilberlösung.

Von der Harnstofflösung 1 misst man mit einer Pipette genau 10 CC. ab, lässt diese in ein kleines Becherglas ausfliessen, und setzt nun die annäherungsweise verdünnte Quecksilberlösung tropfenweise so lange zu, bis einige Tropfen der Mischung, auf einem Uhrglase mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eine deutliche gelbe Färbung geben.

Hat man bis zu diesem Punct z. B. 19,25 CC. der Quecksilberlösung verbraucht, so setzt man auf je 192,5 CC. derselben 7,5 CC. Wasser zu und bekommt so 200 CC. Lösung, von der 20 CC. genau den Harnstoff aus 10 CC. der Harnstofflösung fällen. Durch eine zweite Probe überzeugt man sich von der Richtigkeit; ist nach Verbrauch von 20 CC. die Erschei-

Digitized by Google

nung der gelben Farbe deutlich, so kann die Lösung zur Harnstoffbestimmung im Harn benutzt werden.

3. Barytlösung. Es ist dieselbe, die wir bei der Bestimmung des Kochsalzes benutzen. Wir erhalten sie durch Mischung von 1 Volum salpetersaurer Barytlösung und zwei Volum Aetzbarytwasser, beide kalt gesättigt.

C. *Ausführung.*

Um mittelst dieser Methode den Harnstoff im Harn bestimmen zu können, muss ebenso wie beim Kochsalz die Phosphorsäure entfernt werden. Man misst daher mit einer Pipette 40 CC. des Harns ab, versetzt denselben mit 20 CC. der Barytlösung und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht angefeuchtetes Filter ab. Von dem Filtrat misst man für jede Analyse 15 CC. ab, die also genau 10 CC. Harn entsprechen.

Zu diesem Volum Harn lässt man, ohne vorher zu neutralisiren (bei der Kochsalzbestimmung musste dies geschehen), aus der Mohr'schen Pipette die titrirte Quecksilberlösung unter beständigem Umrühren zufliessen, und nimmt, sobald man keine Fällung mehr bemerkt und sich das Gemisch nicht weiter verdickt, die Probe vor. Zu diesem Zweck bringt man einige Tropfen des Gemisches mit einem Glasstabe auf ein Uhrglas, und lässt vom Rande des Uhrglases aus einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zufliessen, wozu man sich zweckmässig einer Mohr'schen Kautschuckpipette bedient. Behält die Mischung noch einige Secunden ihre weisse Farbe, so ist noch freier Harnstoff zugegen, man setzt daher noch einige Tropfen Quecksilberlösung hinzu, prüft wieder und wiederholt dies so oft, bis bei einer neuen Probe auf dem Uhrglase nach dem Zufliessen der kohlensauren Natronlösung eine deutliche gelbe Färbung entsteht.

Aus der Anzahl der verbrauchten CC. Quecksilberlösung berechnet man darauf den Gehalt an Harnstoff, wobei jedoch unter Umständen einige Correcturen vorzunehmen sind, die in Folgendem besprochen werden sollen.

D. *Modificationen des Verfahrens und Correcturen, bedingt durch verschiedene Umstände.*

1. Der Harn enthält mehr als 2% Harnstoff.

Unsere Quecksilberlösung ist auf eine Harnstofflösung titrirt, die 2% Harnstoff enthält, wir bedürfen also für 15 CC. unserer Harnstofflösung zur völligen Ausfällung des Harnstoffs, sowie zur Erreichung der Endreaction mit kohlensaurem Natron, 30 CC. Quecksilberlösung. Die Mischung wird also 45 CC. ausmachen, und darin haben wir $30 \times 5{,}2 = 156$ Milligrm. freies Quecksilberoxyd; jeder CC. enthält also 3,47 Milligrm. Wenn die 15 CC. der Harnstofflösung 4% Harnstoff enthalten, und man setzt auf 15 CC. derselben 60 CC. Quecksilberlösung zu, so hat man zusammen 75 CC. Mischung, worin sich $60 \times 5{,}2 = 312$ Milligrm. freies Quecksilberoxyd befinden, in jedem CC. also 4,16 Milligrm., demnach 0,69 Milligrm. Oxyd mehr, als zur Hervorbringung der Endreaction mit kohlensaurem Natron erforderlich ist.

Digitized by Google

Es hat sich nun gezeigt, dass man bei Harnanalysen einen Fehler macht, sobald der Harnstoffgehalt über 2% steigt, wodurch der wahre Gehalt an Harnstoff verringert wird. Enthält der Harn, wie im obigen Falle, 4% Harnstoff, so würde man nicht 60, sondern nur 59,37 CC. Quecksilberlösung nöthig haben.

Diesen Fehler vermeidet man dadurch, dass man auf 15 CC. Harn, für die Anzahl der CC. Quecksilberlösung, die man mehr als 30 CC. zur Fällung braucht, der Mischung die halbe Anzahl CC. Wasser vor der Probe mit kohlensaurem Natron zusetzt. Verbraucht man also z. B. 50 CC. Quecksilberlösung auf 15 CC. Harn, also 20 CC. mehr als 30, so setzt man 10 CC. Wasser vor der Probe mit kohlensaurem Natron zu.

2. Der Harn enthält weniger als 2% Harnstoff.

Ganz aus denselben Gründen, die oben angeführt sind, muss man, sobald der Harnstoffgehalt des Harns nur 1% beträgt, um die Endreaction zu bekommen, auf 15 CC. Harn nicht 15 CC. der Quecksilberlösung, sondern nur 15,3 CC. zusetzen. Durch diesen Fehler wird natürlich der Gehalt an Harnstoff vergrössert, und um ihn zu beseitigen, muss man bei verdünnterem Harn für je 5 CC. Quecksilberlösung, die man weniger als 30 CC. verbraucht, von der Summe der verbrauchten CC. Quecksilberlösung 0,1 CC. abziehen. Hat man also auf 15 CC. Harn 25 CC. Quecksilberlösung, also 5 weniger als 30 CC., verbraucht, so zieht man für diese 5 CC. 0,1 CC. ab, und berechnet daher nur 24,9 CC. Quecksilberlösung etc.

3. Der Harn enthält Kochsalz.

Sobald in einem Harn der Kochsalzgehalt 1—1½ p. C. erreicht, übt dieses einen Einfluss auf die Bestimmung des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd aus. Setzt man nämlich 10 CC. unserer Harnstofflösung 20 CC. der Quecksilberlösung zu, so wird man am Ende eine deutliche Reaction auf Quecksilber mit kohlensaurem Natron bekommen, dieselbe bleibt aber aus, sobald wir der Harnstofflösung 100—200 Milligrm. zufügen, und um dieselbe jetzt zum Vorschein zu bringen, müssen wir noch 1½—2½ CC. Quecksilberlösung zusetzen. Die Harnstoffbestimmung fällt also um 15—25 Milligrm. zu hoch aus. Ganz derselbe Fall tritt auch beim Harn ein, sobald derselbe 1—1½ p. C. Kochsalz enthält. Diese Erscheinung hat in der Bildung von Sublimat ihren Grund.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Kochsalz zerlegen sich bekanntlich in Sublimat und salpetersaures Natron, Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung nicht, und bleibt daher in Lösung. Dies ist natürlich auch der Fall bei der Harnstoffbestimmung im Harn; der Ueberschuss des Quecksilberoxyds, welcher beim Zusatz von kohlensaurem Natron die gelbe Färbung geben soll, befindet sich aber jetzt nicht in Form von salpetersaurem Salz, sondern von Sublimat neben freier Salpetersäure. Setzen wir dieser Mischung nun kohlensaures Natron zu, so bildet sich durch die freie Salpetersäure doppelt kohlensaures Natron, und dieses fällt

Digitized by Google

den Sublimat nicht, daher bleibt die Reaction aus und wir müssen noch mehr salpetersaures Quecksilberoxyd zusetzen, um dieselbe zu bekommen. Enthält die Mischung einen grösseren Kochsalzgehalt, als 1—1½ p. C., so steigt damit auch die Menge des gebildeten Sublimats, und beim Zusatz von kohlensaurem Natron ist die frei werdende Kohlensäure nun nicht mehr genügend, um die Fällung alles Quecksilberoxyds zu verhüten, es entsteht daher jetzt ein braungelber Niederschlag. Hierin liegt nach *Liebig* der Grund, warum die Anzeige der vollendeten Fällung des Harnstoffs durch die Gegenwart einer gewissen Quantität Kochsalz (1—1½ p. C.) weiter hinaus gerückt wird, und warum die Grenze der Reaction sich nicht erweitert, wenn der Kochsalzgehalt noch mehr zunimmt.

Enthält nun ein Harn 1—1½ p. C. Kochsalz, so muss man, um die richtige Anzahl von Milligrammen Harnstoffs in 10 CC. Harn zu bekommen, von den verbrauchten CC. der Quecksilberlösung 2 CC. abziehen und nur den Rest auf Harnstoff berechnen; die erhaltenen Resultate sind dann richtig und vergleichbar.

Handelt es sich aber um die absolute Quantität Harnstoff im Harn, so muss das Chlor zuvor entfernt werden, wozu uns eine Silberlösung von bekanntem Gehalt dient, die ebenso wie die Quecksilberlösung zur Kochsalzbestimmung in 1 CC. genau 10 Milligr. Chlornatrium entspricht.

Diese Silberlösung bekommt man durch Auflösen von 14,601 Grm. geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd in Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu 400 CC. 1 CC. entspricht 10 Milligrm. Kochsalz. Die Ausführung ist nun folgende:

In 15 CC. des durch Barytlösung gefällten Harns, die also 10 CC. ursprünglichem Harn entsprechen, bestimmen wir mittelst der Quecksilberlösung § 43. den Kochsalzgehalt. Haben wir bis zur bleibenden Trübung z. B. 17,5 CC. verbraucht, so zeigen diese 175 Milligrm. Kochsalz an, die daher durch die correspondirende Silberlösung ebenfalls vollständig gefällt werden. Mit einer Pipette messen wir nun 30 CC. derselben Harnmischung ab, machen die Reaction durch einen Tropfen Salpetersäure schwach, aber deutlich sauer und versetzen dieses Volum darauf mit $2 \times 17{,}5$ CC. $= 35$ CC. der Silberlösung. Das Gesammtvolum der Mischung beträgt also 65 CC.; man filtrirt das ausgeschiedene Chlorsilber ab, und nimmt von dem Filtrat stets die Hälfte der gemischten Flüssigkeit, also 32,5 CC., worin sich 10 CC. Harn befinden.

In dieser Menge wird nun der Harnstoff wie gewöhnlich mit der titrirten Quecksilberlösung bestimmt, wobei jedoch die Verdünnung in Folge der zugesetzten Silberlösung berücksichtigt werden muss.

4. Der Harn enthält Albumin.

Ist ein Harn albuminhaltig, so lässt sich der Harnstoff, sowie das Kochsalz darin, nicht direct nach den beschriebenen Methoden bestimmen, sondern das Eiweiss muss zuvor entfernt werden. Das gewöhnliche Verfahren erleidet daher folgende Modification.

Digitized by Google

50 CC. Harn versetzt man, sobald derselbe nicht deutlich sauer reagirt, mit 1 oder 2 Tropfen Essigsäure und bringt das aufgelöste Albumin durch Kochen zur Coagulation (§ 8. 9.). Das ausgeschiedene Eiweiss filtrirt man durch ein angefeuchtetes faltiges Filter ab und wäscht dasselbe sorgfältig mit destillirtem Wasser aus. Das Waschwasser vermischt man mit dem ersten Filtrat und bestimmt das Gesammtvolum dieser Flüssigkeit; angenommen, es sei 100 CC., so entsprechen diese also 50 CC. Harn. Durch Zusatz von 25 CC. der Barytlösung fällt man darauf die vorhandene Phosphorsäure, filtrirt ab, und benutzt vom Filtrat 25 CC. (10 CC. Harn entsprechend) zur Harnstoffbestimmung wie gewöhnlich unter Berücksichtigung der, in Folge des Waschwassers verursachten Verdünnung.

Andere 25 CC. benutzt man, nach vorsichtigem Ansäuren mit Salpetersäure, zur Bestimmung des Kochsalzes. (§ 43.)

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass Dr. *Limpricht* gefunden hat, dass auch Allantoïn durch salpetersaures Quecksilberoxyd gerade so wie Harnstoff gefällt wird. Die oben beschriebene Methode wird daher einen Fehler geben, sobald im Harn auch Allantoïn vorkommt. *(Annalen d. Chemie u. Pharm. 1853. (October) pag. 99.)* Bis jetzt aber ist das Allantoïn weder im normalen noch krankhaften Harn des Menschen, auch selbst nicht nach dem Genuss von Harnsäure (§ 21. 3.) *(Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, pag. 340—341.)* nachgewiesen, obgleich Professor *Städeler* bei gehinderter Respiration Allantoïn im Hundeharn gefunden zu haben angiebt.

Die beiden ausgezeichneten Methoden von *Bunsen* und *Ragsky* zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs übergehe ich, da ihre Ausführung nicht allein zu schwierig ist, sondern auch ziemlich lange dauert, so dass sie sich für ärztliche Zwecke nicht gut eignen. Das ihnen zu Grunde liegende Princip habe ich § 2. 2. kurz angedeutet; was aber die nähere Ausführung anbetrifft, so verweise ich auf *Gorup-Besanez, zoochemische Analyse pag. 269—271. (Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 56, pag. 29—34., Bd. 65, pag. 375—387.)*

Die § 2. 3. angeführte Bestimmung von *Millon* steht, was schnelle Ausführung anbetrifft, der *Liebig*'schen Methode am nächsten, doch wird sie durch letztere jetzt auch entbehrlich.

Phosphorsäure.

§ 46.

A. *Princip.* Versetzt man eine Lösung von phosphorsaurem Natron, die zugleich essigsaures Natron und freie Essigsäure enthält, mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid, so bekommt man einen weisslichgelben voluminösen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, der auf 1 Aeq. Phosphorsäure 1 Aeq. Eisenoxyd enthält. Zu gleicher Zeit wird aber bei der Zersetzung, wenn man gewöhnliches phosphorsaures Natron

Digitized by Google

(2 Na O, HO, PO^5) genommen hat und zur Fällung Eisenchlorid benutzte, aus letzterem 1 Aeq. Salzsäure frei, wodurch das gefällte phosphorsaure Eisen zum Theil wieder gelöst würde, wenn nicht essigsaures Natron in der Flüssigkeit zugegen wäre, mit dem sich nun aber die frei gewordene Salzsäure unter Abscheidung von Essigsäure verbindet. In freier Essigsäure aber ist das phosphorsaure Eisenoxyd unlöslich.

Setzen wir also einer Lösung von unbekanntem Phosphorsäuregehalt essigsaures Natron, und dann eine titrirte Eisenchloridlösung bis zur genauen Fällung aller Phosphorsäure, und bis sich eine Spur überschüssigen Eisens in der Mischung entdecken lässt, zu, so lässt sich aus dem hierzu verbrauchten Volum der Eisenlösung der Gehalt an Phosphorsäure berechnen. 1 Aeq. Eisenoxyd fällt 1 Aeq. Phosphorsäure. Um nun die geringe Menge überschüssig zugesetzten Eisenchlorids, und somit das Ende des Versuchs zu entdecken, legt man ein mit Ferrocyankaliumlösung getränktes Filtrirpapier auf eine weisse Porzellanfläche (oder auf eine Glasscheibe, die auf weissem Papier liegt) und drückt mit einem Glasstab, an welchem ein Tropfen der Mischung hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen; enthält die Flüssigkeit überschüssig zugesetzte Eisenlösung, so tritt innerhalb einiger Secunden blaue Färbung ein. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, dass der durch Eisenchlorid in einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit erzeugte Niederschlag, nur so lange die oben angeführte Zusammensetzung ($Fe^2 O^3 + PO^5$) besitzt, als noch überschüssige Phosphorsäure vorhanden ist. Setzen wir aber die Eisenlösung in einem geringen Ueberschuss zu, so werden wir in den ersten Augenblicken nachher die angeführte Reaction mit Ferrocyankalium bekommen, aber schon nach sehr kurzer Zeit verschwindet dieselbe wieder; einige Tropfen Eisenchlorid bringen sie wieder zum Vorschein, aber nach einigen Minuten ist sie zum zweiten Mal verschwunden. Man kann sich durch einen Versuch hiervon leicht überzeugen, und hat dies darin seinen Grund, dass das niedergefallene phosphorsaure Eisenoxyd die im Ueberschuss zugesetzte Eisenchloridlösung zersetzt, und durch Aufnahme von mehr Oxyd in eine basischere Verbindung übergeht; man hat daher die zuerst entstehende deutliche Färbung als Ende des Versuchs zu betrachten, obgleich dieselbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Um also den richtigen Endpunct des Versuchs genau zu treffen, ist dieses Verhalten wohl zu merken. Das überschüssig zugesetzte Eisenchlorid wird durch das vorhandene essigsaure Natron sogleich in essigsaures Eisenoxyd verwandelt, und nimmt die Flüssigkeit dadurch gewöhnlich eine etwas dunklere Farbe an.

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Die titrirte Eisenchloridlösung. Man erhält dieselbe, wenn man 15,556 chemisch reines Eisen (Klavierdraht) in reiner Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure löst, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne abdampft, um den Ueberschuss von Salzsäure zu entfernen, dann die zurückbleibende Masse, unter Vermeidung jedes Verlustes, in Wasser löst und

Digitized by Google

bis auf 2000 CC. verdünnt. 1 CC. dieser Lösung entspricht dann genau 10 Milligrm. Phosphorsäure.

Anstatt einer solchen Lösung von Eisenchlorid kann auch eine von unbestimmter Concentration angewendet werden, deren Gehalt man durch Titriren ermittelt. Zu diesem Zweck bestimmt man in einer Lösung von phosphorsaurem Natron durch Magnesia auf gewöhnliche Art den Gehalt an Phosphorsäure, misst davon 10 oder 20 CC. mit einer Pipette ab, und setzt darauf aus einer Bürette die Eisenlösung, nachdem man zuvor essigsaures Natron und Essigsäure zugefügt hat, so lange zu, bis ein Tropfen der Mischung, auf die eben angegebene Art geprüft, eine schwach blaue Färbung hervorbringt. Das bis zu diesem Punct verbrauchte Volum der Eisenlösung entspricht dann der in 10 oder 20 CC. der phosphorsauren Natronlösung enthaltenen Phosphorsäure. Diese zweite Methode ist jedenfalls vorzuziehen, da der durch den überschüssigen Zusatz der Eisenlösung bedingte Fehler schon bei der Titrirung mit inbegriffen ist, und daher bei der eigentlichen Bestimmung verschwindet. Den Grad der blauen Färbung muss man sich wohl merken, und ebenfalls das oben angeführte Verhalten der Mischung berücksichtigen. Jedenfalls aber muss die benutzte Eisenchloridlösung absolut frei von Eisenchlorür sein.

b. Lösung von essigsaurem Natron. Durch eine Reihe von Versuchen habe ich gefunden, dass man auf 10—15 CC. der titrirten Eisenlösung, wenn dieselbe nicht zu viel freie Salzsäure enthält, 1 Grm. essigsaures Natron zusetzen muss. Man bereitet sich daher eine Lösung von 20 Grm. krystallisirtem essigsauren Natron, verdünnt dieselbe auf 160 CC. und fügt darauf 40 CC. Essigsäure (Acetum concentratum) hinzu, so dass das Ganze 200 CC. ausmacht. 10 CC. dieser Lösung enthalten dann 1 Grm. essigsaures Natron und 2 Grm. Essigsäure.

C. *Ausführung.*

a. Bestimmung der Gesammtmenge.

Mit einer Pipette misst man 50 CC. des zu prüfenden Harns ab, bringt denselben in ein Becherglas und vermischt mit 10 CC. der essigsauren Natronlösung. Darauf tränkt man ein Stück Filtrirpapier mit Ferrocyankaliumlösung und breitet dieses auf einem weissen Porzellanteller aus. Jetzt setzt man dem Harn die titrirte Eisenlösung tropfenweise unter Umrühren zu und prüft häufig, am besten nach jedem halben CC., ob die bekannte Endreaction eintritt und man also schon einen geringen Ueberschuss von Eisenlösung zugesetzt hat. Zu diesem Zweck legt man, wie oben angegeben, ein Stückchen Filtrirpapier doppelt zusammen und drückt dieses mit dem Glasstab, woran ein Tropfen der Mischung hängt, gegen die mit dem Ferrocyankalium getränkte Scheibe; ist überschüssiges Eisen vorhanden, so wird in einigen Secunden eine blaue Färbung eintreten. Aus den angeführten Gründen darf man aber zwischen dem letzten Zusatz der Eisenlösung und der Prüfung keine Zeit verstreichen lassen, damit

Digitized by Google

nicht das gebildete essigsaure Eisenoxyd wieder zerlegt, und so die Endreaction weiter hinausgeschoben wird.

Die verbrauchten CC. der Eisenlösung geben uns nun den ganzen Gehalt der 50 CC. Harn an Phosphorsäure an, da jeder CC. 10 Milligrm. Phosphorsäure entspricht. Zur Controle wiederholt man den Versuch noch einmal; stimmen beide überein, so ist die Bestimmung beendigt.

Ist ein Harn aber alkalisch, hat sich mithin ein Theil der Erdphosphate als Sediment ausgeschieden, so muss dieses zuvor wieder durch einen oder zwei Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht werden. Man mischt darauf sorgfältig, setzt auf 50 CC. Harn, die man zur Probe nimmt, je nachdem man viel oder wenig Salzsäure zugefügt hat, 10—20 CC. der essigsauren Natronlösung hinzu und führt den Versuch, wie vorhin, zu Ende.

b. Bestimmung der an Alkalien allein gebundenen Phosphorsäure.

Um in einem Harn die an Alkalien allein gebundene Phosphorsäure bestimmen zu können, ist es zuvor nothwendig, die Erdphosphate zu entfernen. Man misst daher 50 CC. Harn ab, und macht denselben durch Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak schwach alkalisch, wodurch sämmtliche Phosphorsäure die an Erden gebunden ist, in Verbindung mit diesen ausgeschieden wird. Den entstandenen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia filtrirt man ab, und wäscht ihn mit Wasser, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hat, sorgfältig aus. Das Filtrat versetzt man, nachdem es mit Essigsäure wieder neutralisirt ist, mit 10 CC. der essigsauren Natronlösung und führt die Titrirung mit der Eisenlösung jetzt ganz wie vorher aus. Die hierzu verbrauchten CC. der Eisenlösung geben uns die Menge der an Alkalien gebunden gewesenen Phosphorsäure an; subtrahiren wir diese von dem nach a. erhaltenen Gesammtgehalt, so bekommt man als Differenz die an Erden gebunden gewesene Quantität.

Bestimmung des Säuregrades.

§ 47.

A. *Princip.* Da die saure Reaction eines Harns nicht allein von saurem phosphorsaurem Natron bedingt wird, sondern auch noch andere freie Säuren, wie z. B. Milchsäure, mit dazu beitragen können, so muss man sich bei der Bestimmung der Säure damit begnügen, das Sättigungsvermögen derselben mit dem einer anderen bekannten Säure zu vergleichen. Hierzu ist die krystallisirte Oxalsäure gewählt, und haben wir also bei dieser Bestimmung festzustellen, wie viel Oxalsäure die in einer bestimmten Menge Harn vorhandene freie Säure entspricht. Diesen Zweck erreichen wir durch genaues Neutralisiren der bekannten Harnmenge mit einer Alkali-

Digitized by Google

lösung, von der jeder CC. einer bestimmten Menge Oxalsäure entspricht; hierzu eignet sich Aetznatronlauge am besten, da dieselbe nicht durch Verdunstung, wie Ammoniak, ihren Wirkungswerth ändert, und zugleich den Neutralitätspunct sehr scharf hervortreten lässt.

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt. Dieselbe dient uns zur Titrirung der Aetznatronlauge. Man stellt sie dar durch Auflösung von 1 Grm. reiner, nicht verwitterter, Oxalsäure und Verdünnen bis auf 100 CC. Je 10 CC. dieser Lösung enthalten also dann 100 Milligr. Oxalsäure.

b. Lacmustinktur. 1 Grm. Lacmus digerirt man längere Zeit mit 150 Grm. Alkohol und filtrirt die erhaltene tiefblaue Lösung.

c. Aetznatronlauge. Dieselbe stellt man sich wie gewöhnlich aus kohlensaurem Natron mit Aetzkalk dar, und bestimmt darauf ihren Wirkungswerth mit der Oxalsäurelösung a. Jeder CC. muss 10 Milligrm. Oxalsäure anzeigen.

Mittelst einer Pipette misst man 10 CC. der Oxalsäurelösung genau ab, lässt dieselbe in ein kleines Becherglas fliessen und färbt sie durch 6—10 Tropfen der Lacmustinktur b. deutlich roth. Das Gläschen stellt man darauf auf eine weisse Unterlage, und tröpfelt nun die verdünnte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit wieder blau geworden ist. Dieser Punct lässt sich mit der grössten Schärfe beobachten, da der Uebergang der rothen Farbe in die blaue ganz plötzlich erfolgt. Angenommen, man habe hierzu 6 CC. der Natronlauge verbraucht, so entsprechen diese 100 Milligrm. Oxalsäure; wir setzen daher 600 CC. der Natronlauge 400 CC. Wasser zu, und bekommen so 1 Liter Lauge, von der 1 CC. genau 10 Milligrm. Oxalsäure entspricht. Durch eine zweite Titrirung überzeugen wir uns nun von der Richtigkeit der Verdünnung; ist nach dem letzten Tropfen von 10 CC. die blaue Färbung eingetreten, so kann die Natronlauge zur Bestimmung der Säure im Harn benutzt werden.

C. *Ausführung.*

Durch die Färbung des Harns selbst ist es unmöglich, bei der Titrirung demselben Lacmustinktur zusetzen zu können, da der Uebergang von Roth in Blau in einer gefärbten Flüssigkeit nicht mit Schärfe beobachtet werden kann. Wir müssen daher beim Harn, um die Sättigung zu bestimmen, unsere Zuflucht zum Lacmuspapier nehmen, und führen also die Operation auf folgende Art aus:

Nachdem man 50 oder 100 CC. Harn abgemessen und in ein Becherglas gebracht hat, setzt man die titrirte Natronlauge tropfenweise zu. Nach Verbrauch von je $^1/_2$ CC. nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, und bringt diesen auf ein Stückchen empfindliches blaues Lacmuspapier. Wird die Stelle, wo der Tropfen liegt, nach einigen Secunden noch roth, so fährt man mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis endlich keine Röthung des Papiers mehr zu bemerken ist. Jetzt

Digitized by Google

bringt man einen Tropfen auf geröthetes Lacmuspapier und beobachtet, ob dieses schön gebläuet wird; ist dies der Fall, so bemerkt man sich das Volum der verbrauchten Natronlauge, und macht den Versuch mit einer neuen Quantität Harn noch einmal, setzt jedoch einige Tropfen weniger zu und wird nun, durch häufiges Prüfen, den Sättigungspunct ganz genau treffen.

Schwefelsäure.

§ 48.

A. *Princip.* Die Methode der Schwefelsäurebestimmung beruht einfach darauf, dass man einer bestimmten Menge Harn so lange eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt zusetzt, als dadurch noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugt wird. So einfach das Verfahren auch an und für sich erscheint, so stellen sich doch bei der Ausführung grosse Schwierigkeiten in den Weg, da es nicht leicht gelingt, den Endpunct rasch und genau zu treffen, bei dem alle Schwefelsäure gerade ausgefällt ist. Aus diesem Grunde steht daher diese Methode den früheren an Brauchbarkeit nach, giebt aber dennoch, wenn man sich zur Ausführung die gehörige Zeit nimmt, befriedigende Resultate. 1 Aeq. Schwefelsäure verlangt 1 Aeq. Chlorbaryum.

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Concentrirte Chlorbaryumlösung. Diese Lösung muss so concentrirt sein, dass 1 CC. derselben genau 10 Milligrm. Schwefelsäure fällt. Man bereitet sie einfach durch Auflösen von 30,5 Grm. gepulvertem, krystallisirtem, lufttrockenem Chlorbaryum und Verdünnen der Lösung bis zum Liter. 1 CC. entspricht dann 10 Milligrm. wasserfreier Schwefelsäure.

Fig. 17.

b. Verdünnte Chlorbaryumlösung. Diese Lösung richtet man zweckmässig so ein, dass 1 CC. nur 1 Milligrm. Schwefelsäure fällt; sie muss also zehnmal verdünnter als die Lösung a sein und wird durch Verdünnen von 100 CC. derselben bis zum Liter erhalten. 1 CC. entspricht dann 0,001 Grm. Schwefelsäure.

C. *Ausführung.*

In ein möglichst langhalsiges enges Kochgläschen, Fig. 17., bringt man 50 CC. des zu untersuchenden Harns, versetzt ihn mit 20—30 Tropfen Salzsäure und erhitzt zum Kochen; aus der Bürette lässt man darauf 2 bis 4 CC. der Chlorbaryumlösung a zufliessen und wartet bis sich der schwefelsaure

Digitized by Google

Baryt abgesetzt hat. In der Hitze wird derselbe ziemlich schnell dicht und setzt sich darauf recht gut ab. Ist die Flüssigkeit im Halse des Kölbchens klar geworden, so setzt man einen weiteren CC. der Chlorbaryumlösung a zu, erhitzt und filtrirt nun durch ein fingerhutgrosses Filterchen 10—12 Tropfen des Harns in ein ganz kleines, etwa 2″ langes enges Röhrchen ab, und prüft dann ob durch Chlorbaryum noch ein weiterer Niederschlag erzeugt wird oder nicht. Ist letzteres der Fall, so setzt man zu einer neuen Probe einen Tropfen schwefelsaurer Kalilösung und wird dadurch erfahren, ob man schon überschüssige Barytlösung zugesetzt hat oder nicht. Hat man aber in der ersten Probe noch eine Trübung durch Barytlösung bekommen, so giesst man die Flüssigkeit wieder in das Kochgläschen zurück, spült Filter und Röhrchen mit etwas Wasser nach und giebt auch dieses zu dem Harn. Hatte man bis jetzt etwa 5 CC. Chlorbaryumlösung verbraucht, so setzt man nun den 6ten hinzu, filtrirt wieder einige Tropfen ab, und fährt so fort, bis endlich in dem Filtrat keine Trübung durch Chlorbaryum mehr entsteht. Ist dieses z. B. nach Verbrauch der 8 CC. der Fall, und giebt jetzt schwefelsaures Kali in einer neuen Probe einen Ueberschuss von Baryt zu erkennen, so weiss man also, dass der richtige Punct zwischen 7 und 8 CC. liegen muss, und die 50 CC. Harn also zwischen 70 und 80 Milligrm. Schwefelsäure enthalten.

Um nun den Gehalt noch näher zu bestimmen, misst man aufs Neue 50 CC. Harn ab, versetzt mit 20 Tropfen Salzsäure und darauf sogleich mit 7 CC. der Chlorbaryumlösung a. Nachdem der gebildete schwefelsaure Baryt durch Erhitzen der Flüssigkeit sich abgesetzt hat, vollendet man nun den Versuch mit der Chlorbaryumlösung b, von der jeder CC. nur 1 Milligrm. Schwefelsäure entspricht. Man verfährt dabei ganz so, wie bei der ersten Bestimmung und wird nun, durch Zusatz je eines CC. und Prüfung einiger abfiltrirten Tropfen, den Endpunct ziemlich genau treffen.

So langwierig die Operation zu sein scheint, so lässt sie sich doch in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde recht gut ausführen.

Bestimmung durch Wägung.

50 CC. filtrirten Harn misst man mit einer Pipette ab, lässt denselben in eine kleine Porzellanschale ausfliessen, erhitzt zum Kochen, setzt nun etwas Salzsäure und darauf Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschuss zu. Der gebildete schwefelsaure Baryt wird sich sehr bald absetzen und die obenstehende Flüssigkeit klar werden. Man bringt den Niederschlag vollständig auf ein kleines Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, wäscht ihn darauf so lange mit heissem destillirtem Wasser aus, bis die ablaufenden Tropfen, mit Schwefelsäure geprüft, durchaus keine Trübung mehr geben, und trocknet sobald das Auswaschen beendigt ist. Der erhaltene schwefelsaure Baryt muss nun noch geglüht werden; man trennt ihn daher

Digitized by Google

vom Filter und bringt ihn in einen kleinen gewogenen Platintiegel. Nachdem man darauf das Filter auf dem Deckel desselben verbrannt hat, deckt man letzteren auf den Tiegel, doch so, dass die Asche nicht zu dem Niederschlag kommt, und glüht eine kurze Zeit stark. Da sich aber immer mit dem schwefelsauren Baryt organische Stoffe aus dem Harn niederschlagen, so wird durch diese beim Glühen etwas Schwefelbaryum gebildet; man muss daher, nachdem der Tiegel wieder erkaltet ist, seinen Inhalt mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchten und noch einmal glühen, bis die überschüssige Schwefelsäure wieder verdampft ist. Jetzt lässt man den Tiegel in einem Glase über Schwefelsäure erkalten und wägt ihn alsdann. Zieht man von dem Totalgewicht das des Tiegels und der Filterasche ab, so erhält man als Differenz die Menge des gefällten schwefelsauren Baryts, aus dem sich leicht die Schwefelsäure berechnen lässt, da 116,59 schwefelsaurer Baryt 40 Schwefelsäure entsprechen.

Zuckerbestimmung.

§ 49.

A. *Princip.* Die Bestimmungsmethode des Harnzuckers beruht auf der in § 8. 9. besprochenen Eigenschaft desselben, aus alkalischen Kupfervitriollösungen das Kupfer als rothes Oxydul zu fällen. Wendet man dazu eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt an, von der ein bestimmtes Volum genau durch eine gewisse Menge Harnzucker reducirt wird, so kann man in Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt, leicht zur genauen Bestimmung des darin enthaltenen Zuckers kommen, wenn man das Volum bestimmt, das gerade hinreichend ist, eine abgemessene Menge der titrirten Kupferlösung vollständig zu zersetzen. 1 Aeq. Krümelzucker (180) fällt das Kupfer aus 10 Aeq. Kupfervitriol (1247,5).

B. *Bereitung der Kupferlösung.*

40 Grm. reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; andrerseits wird eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsaurem Kali in wenig Wasser mit 600 bis 700 Grm. kaustischer Natron- oder auch Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht versetzt, und zu dieser basischen Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung gegossen. Die gemischten klaren Flüssigkeiten verdünnt man darauf auf 1154,4 CC. bei 15° C. 10 CC. dieser Kupferlösung werden genau durch 0,050 Grm. Harnzucker reducirt.

C. *Ausführung.*

Um mittelst dieser Methode günstige Resultate zu erhalten, ist es ein nothwendiges Erforderniss, den auf Zucker zu prüfenden Harn sowohl, als auch die Kupferlösung stark zu verdünnen. Von der Kupferlösung versetzt man daher zweckmässig 10 CC. mit 40 CC. destillirtem Wasser und verdünnt 10 oder 20 CC. Harn vor der Prüfung auf sein zehn-

Digitized by Google

oder zwanzigfaches Volum, so dass er höchstens $^3/_4$ bis 1 p. C. Zucker enthält.

Nachdem man darauf die abgemessenen und verdünnten 10 CC. der titrirten Kupferlösung über der Lampe bis fast zum Sieden erhitzt hat, setzt man aus der Bürette den ebenfalls verdünnten Harn, zuletzt tropfenweise, bis zur vollständigen Reduction, und bis die Flüssigkeit also farblos geworden ist, zu. Hierbei ist jedoch mancherlei zu beobachten. Sobald nämlich die ersten Tropfen der Zuckerflüssigkeit in die heisse Kupferlösung kommen, beginnt die Ausscheidung von Oxydul. Das Gemisch erscheint durch das in der blauen Lösung suspendirte rothe Kupferoxydul grünlich rothbraun; je mehr Zuckerlösung man jedoch zusetzt, je reichlicher und röther wird der Niederschlag, und erst nachdem derselbe eine hochrothe Färbung angenommen hat, und die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, kann man den Versuch als beendigt ansehen.

Das genaue Treffen dieses Punctes verlangt ein geübtes Auge. Am sichersten geht man, wenn man, sobald der Niederschlag hochroth zu werden beginnt, die Schale vom Feuer nimmt und das Kupferoxydul sich absetzen lässt, was ziemlich schnell erfolgt; hält man nun die Schale ein wenig schief, so dass die Flüssigkeit das weisse Porzellan zum Grunde hat, so kann man noch leicht die geringste bläuliche Färbung entdecken. Lässt dieses in Zweifel, so giesst man vorsichtig etwas von der klar gewordenen Flüssigkeit in ein kleines Proberöhrchen, setzt einen weiteren Tropfen der Zuckerlösung zu und erhitzt. Bei den geringsten Spuren noch nicht zersetzter Kupferlösung entsteht eine gelbrothe, zuerst wolkig erscheinende Trübung, deren Entstehen man, selbst wenn man etwas Kupferoxydul mit hineingegossen hätte, noch genau erkennen kann. Die Probe giesst man darauf mit Vorsicht wieder in die Schale und fügt noch Zuckerlösung tropfenweise zu; je verdünnter diese ist, um so sicherer lässt sich der richtige Punct treffen, bis zu dem das verbrauchte Volum des verdünnten Harns genau 50 Milligrm. Harnzucker enthält.

Nach Beendigung des Versuchs ist es nun nöthig, sich zu überzeugen, ob der Punct der genauen Reduction auch gerade getroffen ist, ob man also genug und nicht zu viel Zuckerlösung zugesetzt hat. Ersteres ersieht man leicht, wenn man ein Theilchen der Flüssigkeit in zwei Gläschen filtrirt, mit Salzsäure ansäuert und theils mit Schwefelwasserstoff, theils mit Ferrocyankalium prüft. Keines der beiden Reagentien darf die Flüssigkeit verändern, ersteres daher nicht schwarz, letzteres nicht rothbraun färben oder gar fällen. Verhalten sich beide indifferent, so kann man überzeugt sein, dass alles Kupfer reducirt und gefällt ist, und man also hinreichend Zuckerlösung zugesetzt hat. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, dass das Kupferoxydul sich sehr schnell wieder oxydirt und auflöst, daher zur Prüfung die Flüssigkeit, sogleich nach Beendigung des Versuchs, kochend abfiltrirt werden muss, denn nach dem Erkalten wird sie immer eine bläuliche Farbe von wieder gelöstem Kupferoxyd angenommen haben.

Digitized by Google

Hat sich durch die angeführten Reagentien kein unzersetztes Kupferoxyd mehr gefunden, so kann man dennoch einen Fehler begangen haben, indem man von dem Harn zuviel zusetzte, wodurch natürlich der Gehalt an Zucker kleiner ausfallen würde, als er wirklich ist. Um dieses zu erkennen, dient uns das beim Krümelzucker angegebene Verhalten desselben, durch Kochen mit ätzenden Alkalien in eine braune Materie verwandelt zu werden. Hat daher das Filtrat eine gelbliche oder gar braune Farbe, hat mithin das Aetznatron der Kupferlösung zersetzend auf einen Ueberschuss von Zucker eingewirkt, so ist jedenfalls zuviel Harn hinzugekommen und das Resultat falsch. In diesem Falle bleibt nichts weiter übrig, als den Versuch noch einmal vorsichtiger zu machen, was überhaupt als Controle immer anzurathen ist.

Das Volum des verbrauchten Harns enthält also wie gesagt 0,05 Grm. Zucker. Da nun der Zuckergehalt der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist dem verbrauchten Volum, so hat man, um den Procentgehalt des Harns an Zucker zu erfahren, 5 zu dividiren durch die verbrauchte Menge des Harns in Cubik-Centimeter, wenn derselbe nicht verdünnt war; war er aber z. B. auf das zwanzigfache Volum verdünnt, so hat man $20 \times 5 = 100$ durch die verbrauchten CC. zu dividiren.

Die normalen Harnbestandtheile hindern die Genauigkeit der Methode nicht, wie ich durch viele Versuche gefunden habe *(Archiv d. Pharm. Bd. 72, pag. 274.)*; ist aber Albumin zugegen, so muss dieses entfernt werden. Man erhitzt den Harn unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure zum Kochen, filtrirt das entstandene Coagulum ab, wäscht es sorgfältig aus und benutzt das erhaltene, nöthigenfalls verdünnte, Filtrat zur Zuckerbestimmung.

2. Methode durch Gährung.

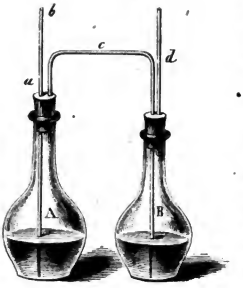
A. *Princip.* Es ist aus § 9. 9. bekannt, dass Harnzucker, mit Hefe zusammengebracht, in die weinige Gährung übergeht. 1 Aeq. Harnzucker zerfällt dabei gerade auf in 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure; bestimmen wir also die, bei der Gährung einer bestimmten Menge zuckerhaltigen Harns, gebildete Kohlensäure, so lässt sich darauf die vorhandene Quantität Zucker berechnen. 100 Th. Kohlensäure entsprechen 204,54 Th. Zucker.

B. *Ausführung.*

Zur Ausführung bedient man sich des in Fig. 18. abgebildeten Apparates. In das Kölbchen *A* bringt man 30—40 CC. Harn, setzt demselben etwas gut ausgewaschene sogenannte trockne Hefe und eine geringe Menge Weinsteinsäure hinzu, und verbindet es durch die gebogene Röhre *c* mit dem Gläschen *B*, das zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Die Röhre *a* des Kölbchens *A* wird oben durch ein Wachskügelchen *b* verschlossen und der Apparat nun genau gewogen. Darauf setzt man ihn einer Temperatur von etwa 15—25° aus, und alsobald wird die Gährung und

Digitized by Google

Fig. 48.



somit die Kohlensäureentwickelung beginnen. Durch die Röhre *c* gehen die Gasblasen durch die Schwefelsäure des Kölbchens *B*, und entweichen darauf, vollkommen getrocknet, durch die Röhre *d*.

In den meisten Fällen ist die Gährung in 2 bis 3 Tagen beendigt, die Kohlensäureentwickelung hört alsdann auf, und sämmtlicher Zucker ist zersetzt. Nachdem man darauf das Kölbchen *A* gelinde erwärmt hat, um die noch zurückgehaltene Kohlensäure zu entfernen, saugt man bei *a* mittelst eines durchbohrten Korkes etwas Luft durch den Apparat, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, und wägt ihn nun wieder. Der Gewichtsverlust giebt uns direct die Menge der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure an, aus der man nun leicht die entsprechende Zuckermenge berechnen kann, da 48,89 Th. Kohlensäure genau 100 Th. Harnzucker entsprechen. Diese Methode ist gut ausführbar, obgleich sie immer ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, aber sie ist auch mit einigen Fehlerquellen behaftet, da erstens nach *Jacquemert* auch normaler Harn mit Hefe behandelt etwas Kohlensäure entwickelt, und zweitens jeder Harn selbst, sowie auch die Hefe, etwas freie Kohlensäure enthält. Letzteren Fehler kann man dadurch umgehen, dass man dem Harn eine gewogene Menge Hefe zusetzt und durch einen besonderen Versuch ermittelt, wie viel Kohlensäure diese Hefe unter den obwaltenden Verhältnissen an und für sich ausgiebt. Diese Menge Kohlensäure wird dann in Abzug gebracht.

Enthält der Harn Albumin, so muss dieses durch Kochen zur Coagulation gebracht werden, weil sonst leicht Fäulniss eintreten kann, die bekanntlich mit Gasentwickelung verbunden ist. Durch den Zusatz von Weinsteinsäure soll anderen Zersetzungen ebenfalls nach *Lehmann* vorgebeugt werden, sowie dieselbe überhaupt die weinige Gährung befördert.

Endlich schlägt *Lehmann* noch vor, den Zucker im Harn nicht direct nach der beschriebenen Methode zu bestimmen, sondern ihn zuvor aus der alkoholischen Lösung, durch Aetzkali, als Zuckerkali zu fällen, und dieses zur Gährung zu verwenden.

Jodbestimmung.

§ 50.

Da es in manchen Fällen von Interesse sein kann, die nach dem Gebrauch irgend eines Jodpräparats in den Harn übergegangene Jodmenge zu bestimmen, so lasse ich die von *Kersting* zu diesem Zweck beschriebene

Digitized by Google

Methode durch Titrirung hier folgen. *(Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 87, S. 21.)*

A. *Princip.*

Die Methode der Jodbestimmung beruht einfach darauf, dass aus einer, selbst ziemlich verdünnten, Lösung eines Jodmetalls durch Destillation mit Schwefelsäure alles Jod abgeschieden wird, so dass sich im Rückstande, wenn man die Destillation hinlänglich lange fortsetzt, keine Spur Jod mehr entdecken lässt. In dem erhaltenen Destillat wird das Jod nun durch eine titrirte Lösung von Palladiumchlorür bestimmt. Vermischt man nämlich eine Jodmetalllösung mit einem Ueberschuss von Palladiumchlorürlösung und etwas Salzsäure bei 60—100°, so scheidet sich beim Schütteln nach wenigen Secunden das gebildete Jodpalladium in schwarzen käsigen Flocken ab, und die überstehende Flüssigkeit erscheint völlig klar und farblos. Ist dagegen die Jodlösung im Ueberschuss vorhanden, so erfolgt die Abscheidung viel langsamer, und das Jodpalladium setzt sich zum Theil als schwarzer Ueberzug fest an die Glaswandung. Aus diesen Gründen setzen wir daher bei der Jodbestimmung die Palladiumlösung nicht zur Jodflüssigkeit, sondern wir messen von ersterer ein bestimmtes Volum ab und erforschen nun die Anzahl der CC. der auf Jod zu prüfenden Flüssigkeit, die gerade hinreichend sind, um den bekannten Gehalt der genommenen Palladiumlösung zu fällen. Da die Mischung beim Erwärmen und Schütteln fast absolut klar wird, und da sich zweitens $^1/_{30}$—$^1/_{300}$ Milligrm. Jod mittelst Palladium, und umgekehrt $^1/_{100000}$ Palladium mittelst Jod noch deutlich durch eine entstehende braune Färbung entdecken lässt, so fallen die Bestimmungen, eignen Versuchen nach, die ich mit reiner Jodkalium- und Palladiumchlorürlösung, beide von bekanntem Gehalt, anstellte, sehr genau aus.

B. *Bereitung der Lösungen.*

1. Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt.

Die Jodkaliumlösung muss genau $^1/_{1000}$ Jod enthalten, und ist daher leicht durch Abwägen von 1,308 Grm. reinem geglühten, von jodsaurem Kali freien Jodkalium, Auflösen und Verdünnen bis zu einem Liter zu erhalten. 1 CC. dieser Lösung enthält dann 1 Milligrm. Jod, da 1,308 Grm. Jodkalium genau 1 Grm. Jod entsprechen. (126,88 : 165,99 = 1 : x = 1,308.)

Diese Jodlösung dient uns zur Titrirung der Palladiumchlorürlösung.

2. Saure Palladiumchlorürlösung.

a. Auflösung des Palladiums.

Die Palladiumlösung bereitet man aus dem Metall. Man wägt z. B. 1 Grm. ab, löst heiss in Königswasser, verdampft bei 100° zur Trockne, setzt dann 50 Theile concentrirte Salzsäure zu, und verdünnt auf 2000 CC. mit Wasser. Da jedoch das käufliche Palladium wohl selten rein ist, so muss der wahre Gehalt dieser Lösung ermittelt werden, wozu uns die Jodkaliumlösung 1, von $^1/_{1000}$ Jodgehalt, dient.

Digitized by Google

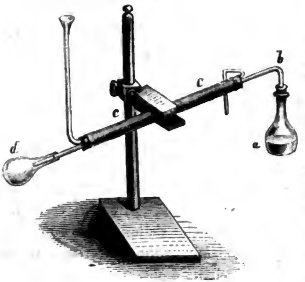
b. Titrirung der Palladiumlösung.

In ein kleines Kochglas von etwa 100—200 CC. Inhalt bringt man 10 CC. der zu prüfenden Palladiumlösung, verkorkt das Gläschen und erwärmt es im Wasserbade auf 60—100°. Aus einer Pipette oder Bürette giesst man nun die Jodlösung 1 nach und nach zu, schüttelt stark und erwärmt einige Secunden. Von der in wenigen Augenblicken klar gewordenen Flüssigkeit giesst man eine geringe Menge in zwei kleine enge Proberöhrchen, so dass beide etwa 1—2 Zoll hoch gefüllt sind. Zu der einen Probe setzt man darauf noch einige Tropfen der Jodlösung und vergleicht nun mit der anderen, ob noch eine Bräunung eintritt oder nicht. Ist ersteres der Fall, so spült man die Proben wieder zur Hauptflüssigkeit, setzt fernere Jodlösung zu, schüttelt, erwärmt, prüft wieder auf die angegebene Art, und fährt so fort, bis eine neue Menge Jod keine Färbung mehr erzeugt. Ist dieser Punct erreicht, so filtrirt man etwas Flüssigkeit ab, und wenn diese weder durch Palladium noch durch Jodlösung merklich gebräunt wird, so kann sie kaum $^1/_{1000000}$ Ueberschuss an einem dieser Stoffe enthalten. — So schwierig und langwierig auch das Verfahren zu sein scheint, so lässt sich dasselbe doch in höchstens 10 Minuten bequem und sehr genau ausführen. Aus der Anzahl der verbrauchten CC. der Jodlösung berechnet man darauf den Gehalt der Palladiumchlorürlösung an Palladium.

1 CC. der Jodlösung enthält 1 Milligrm. Jod, und dieses entspricht 0,42 Milligrm. Palladium (126,88 : 53,24 = 1 : x = 0,42.).

Haben wir daher z. B. 11,9 CC. Jodlösung zur Fällung von 10 CC. Palladiumchlorürlösung verbraucht, so entsprechen diese, da sie *genau* 11,9 Milligrm. Jod enthalten, 11,9 × 0,42 Milligrm. Palladium. *10 CC.* der Palladiumlösung enthalten also 4,998 Milligrm. Palladium, und erfordern von einer Jodlösung von unbekanntem Gehalt genau ein Volum, in dem 11,9 Milligrm. Jod enthalten sind, woraus sich dann der Jodgehalt der ganzen Flüssigkeit leicht berechnen lässt.

Fig. 19.



C. *Ausführung beim Harn.*

Um in einem jodhaltigen Harn die vorhandene Menge Jod zu bestimmen, ist es zuvor nöthig, dasselbe durch Destillation mit Schwefelsäure abzuscheiden. Hierzu dient uns der Fig. 19. abgebildete Destillirapparat. *a* ist ein Kochgläschen von ungefähr 300 CC. Inhalt; man verbindet es durch eine gebogene Glasröhre mit dem *Liebig*'schen Kühlapparat *cc*, worin die verdampfende Flüssigkeit wieder verdichtet, und darauf in

Digitized by Google

dem als Vorlage dienenden Gläschen *d* aufgefangen wird. Ist der Jodgehalt des Harns irgend erheblich, so misst man 50 bis 100 CC. mit einer Pipette ab, bringt in das Kölbchen *a*, stellt dasselbe in kaltes Wasser, und mischt nun vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, 20 CC. concentrirte chemisch reine, namentlich jodfreie Schwefelsäure tropfenweise hinzu. Darauf befestigt man das Destillationsgefäss an den Kühlapparat, und destillirt nun die Flüssigkeit so weit ab, bis sich im Halse weisse Dämpfe von Schwefelsäure zeigen. Ist der Harn jedoch sehr arm an Jod, so übersättigt man eine abgemessene Menge, etwa 200 bis 250 CC., mit Kalilauge, und destillirt bis auf einen Rest von 20—40 CC. ab; dieses Destillat enthält kein Jod. Zu dem abgekühlten Rückstande in dem Gläschen giesst man darauf, mit der oben angegebenen Vorsicht, 20 CC. concentrirte Schwefelsäure, und führt die Destillation wie vorhin zu Ende, bis die Schwefelsäure also zu verdampfen anfängt.

Das so in beiden Fällen erhaltene Destillat enthält Jodwasserstoff, alle flüchtigen Säuren des Harns, Kohlensäure, schwefelige Säure und Schwefelsäure. Bevor dasselbe zur Jodbestimmung benutzt werden kann, muss die schwefelige Säure zuvor oxydirt und entfernt werden. Es gelingt dies leicht auf folgende Art: das erhaltene Destillat versetzt man mit 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister (1 Th. Stärke, $^1/_{10}$ Schwefelsäure und 24 Th. Wasser), tröpfelt darauf so lange eine gesättigte Chlorkalklösung hinzu, bis die Flüssigkeit eben blau zu werden beginnt, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1—2 Tropfen schwaches schwefeligsaures Wasser. Jetzt ist das Destillat zur Jodbestimmung fertig; nachdem man darauf das Gesammtvolum bestimmt hat, welches also der genommenen Harnmenge entspricht, giesst man es in eine Mohr'sche Pipette, misst genau 10 CC. der titrirten Palladiumlösung ab, bringt diese in ein Gläschen, erwärmt im Wasserbade, setzt darauf das jodhaltige Harndestillat zu, und führt die Analyse ganz wie vorhin nach B. 2. b. zu Ende.

Haben wir z. B. von 100 CC. Harn 96 CC. Destillat erhalten, und davon zur vollständigen Fällung der 10 CC. Palladiumlösung von 4,998 Milligrm. Gehalt, 12 CC. verbraucht, so enthalten diese 11,9 Milligrm. Jod (53,24 : 126,88 = 4,998 : x) (s. B. 2. b.).

In 96 CC. Destillat, entsprechend 100 CC. Harn, sind also $8 \times 11{,}9$ Milligrm. = 95,2 Milligrm. Jod.

Eisenbestimmung.

§ 51.

A. *Princip.* Eisenoxydsalze geben bekanntlich mit Schwefelcyankalium eine rothe Färbung, die selbst bei sehr grosser Verdünnung noch sichtbar ist. Versetzt man nun eine Auflösung von Schwefelcyankalium nach und nach mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, so wird die Flüssigkeit

Digitized by Google

nach jedem ferneren Zusatz eine intensivere Färbung annehmen. Ist der Gehalt der Eisenlösung bekannt, ist ferner immer noch überschüssiges Schwefelcyankalium vorhanden, so kennen wir durch den obigen Versuch die einer jeden Farbennüance entsprechende Eisenmenge. Durch genaues Vergleichen der durch successiven Zusatz einer titrirten Eisenlösung zu überschüssigem Schwefelcyankalium entstehenden Färbungen, mit der einer Eisenlösung von unbekanntem Gehalt, lässt sich nun die Menge des vorhandenen Eisens bestimmen. Die Ausführung geschieht in zwei Proberöhrchen von gleicher Dimension; in der einen versetzt man die auf Eisen zu prüfende Flüssigkeit so lange mit Schwefelcyankalium, als die Färbung noch intensiver wird, giesst darauf von letzterem eine gleiche Menge in das Gläschen, verdünnt mit Wasser, und setzt nun die titrirte Eisenlösung so lange zu, bis beide Proben, bei durchfallendem Lichte gesehen, dieselbe Nüance angenommen haben. Das bis zu diesem Puncte verbrauchte Volum der titrirten Eisenlösung giebt dann den Gehalt der zu prüfenden Flüssigkeit an Eisen an. *(Herapath, Chem. Gaz. Aug. 1853. Nr. 259, pag. 294.)*

B. *Bereitung der Lösungen.*

a. Eisenlösung von bekanntem Gehalt. Da der Eisengehalt eines Harns in den meisten Fällen nur sehr gering ist, so bedarf man auch nur einer sehr verdünnten Lösung; man richtet dieselbe so ein, dass 1 CC. derselben 1 Milligrm. Eisen enthält, wozu man 1 Grm. reines Eisen (Klavierdraht) in Salzsäure löst, mit Salpetersäure oxydirt, und darauf bis zum Liter verdünnt. Aus dieser Lösung kann man sich nun, sobald sie zur Bestimmung zu concentrirt sein sollte, leicht durch Verdünnen von einem Theil mit 9 Theilen Wasser, eine zweite darstellen, von der jeder CC. *nur* $^1/_{10}$ Milligrm. Eisen enthält etc.

b. Schwefelcyankaliumlösung. Dieselbe erhält man durch Auflösen von 1 Th. reinem krystallisirten Schwefelcyankalium in 10 Th. Wasser.

C. *Ausführung.*

Um in einem eisenhaltigen Harn die Eisenmenge bestimmen zu können ist es nothwendig, denselben zu verdampfen, und die organischen Stoffe zu verbrennen. Es gelingt dies sehr leicht und sicher nach der § 38. 2. beschriebenen Methode. 20—30 CC. Harn verdampft man in einer kleinen Platinschale im Wasserbade zur Trockne, vermischt den Rückstand mit ungefähr 1—2 Grm. Platinschwamm und erhitzt so lange gelinde, bis alle Kohle verbrannt ist, und die Masse eine graue Farbe angenommen hat. Dieselbe wird darauf mit Salzsäure übergossen, erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses keinen Rückstand beim Verdampfen mehr hinterlässt. Das erhaltene Filtrat enthält alles Eisen, man kocht es mit 1 oder 2 Tropfen Salpetersäure, und bringt es darauf durch Verdampfen auf ein geringes Volum (von ungefähr 3—4 CC., bei eisenreichem Harn 10, 12 oder mehr), das dann genau der genommenen Harnmenge entspricht.

Digitized by Google

Die ganze erhaltene Lösung, oder auch bei eisenreichem Harn einen Theil derselben, bringt man nun in eins der beiden Proberöhrchen (Colorimeter) und versetzt mit überschüssigem Schwefelcyankalium. In das andere Gläschen von gleicher Dimension giesst man darauf eine gleiche Menge Schwefelcyankaliumlösung, verdünnt mit Wasser bis fast zu demselben Volum, und setzt nun die titrirte Eisenlösung aus einer fein getheilten Pipette so lange tropfenweise zu, bis die beiden Färbungen ganz genau übereinstimmen. Das bis zu diesem Punct verbrauchte Volum der Eisenlösung giebt uns dann direct den Gehalt des Harns an Eisen an, denn haben wir z. B. auf 30 CC. Harn 2,3 CC. einer Eisenlösung verbraucht, die im CC. 1 Milligrm. Eisen enthält, so zeigen uns diese den Eisengehalt in 30 CC. Harn zu 0,0023 Grm. an.

Harnsäure.

§ 52.

A. Durch Fällung mit Salzsäure.

100 CC. Harn bringt man in ein kleines Becherglas, setzt 10 Grm. reine Salzsäure zu, rührt mit einem Glasstabe gut durch einander, und lässt das Glas mit einer Glasplatte wohl bedeckt 36—48 Stunden ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird man die Harnsäure in mehr oder weniger gefärbten Krystallen ausgeschieden finden, die jetzt auf ein gewogenes Filter gebracht und getrocknet werden müssen.

Da das Papier aber eine sehr hygroscopische Substanz ist, so lässt sich das Gewicht eines getrockneten Filters nicht direct bestimmen. Wir bedienen uns daher in diesem Falle, wie in allen anderen, wo Körper auf gewogenen Filtern gesammelt und bestimmt werden sollen, einer einfachen, all' und jeden Anforderungen entsprechenden Vorrichtung. Man wählt zwei Uhrgläser aus, die am Rande abgeschliffen, ganz genau auf einander passen, Fig. 20. *bb*; dieselben werden durch eine Messingklammer *aa* zusammengehalten, so dass das dazwischen liegende Filter *c* in einem hermetischen Verschluss ist. Beim Trocknen legt man die beiden Uhrgläser in einander und bringt sie mit dem darauf liegenden Filter und der Klammer in den Trockenapparat Fig. 7. Nachdem man darauf den letzteren längere Zeit auf eine Temperatur von 100° erhalten, legt man die Uhrgläser auf einander, schiebt die Klammer darüber und wägt nach dem Erkalten, was man wieder über Schwefelsäure Fig. 8. erfolgen lässt.

Fig. 20.

Auf einem so getrockneten Filter wird nun die ausgeschiedene Harnsäure gesammelt, und zwar in der Weise, dass man zuerst die auf der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Krystalle auf das Filter spült, den übrigen, in den meisten Fällen klaren, Harn abgiesst und darauf die an

Digitized by Google

den Wänden und am Boden des Glases hängende Harnsäure mit einer Feder, der man einen kleinen Theil ihrer Fahne gelassen hat, losmacht und auf das Filter bringt. Auf letzterem wird sie mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen durch Silberlösung nicht mehr getrübt werden. Ist dieser Punct erreicht, so nimmt man das Filter aus dem Trichter, legt es auf eins der Uhrgläser und trocknet längere Zeit bei 100° im Luftbade. Das Wägen geschieht dann gerade wieder wie vorher Fig. 19. Das was der Apparat an Gewicht zugenommen hat, ist die in 100 CC. Harn enthalten gewesene Harnsäure. Der nach dieser Methode erhaltenen Harnsäure hängt immer etwas Farbstoff an, was jedoch so gering ist, dass die Genauigkeit dadurch nicht beeinträchtigt wird.

B. *Bestimmung der Harnsäure in dem durch Alkohol erschöpften Harnrückstand.*

Zu dieser Methode bedarf man nur einer geringen Harnmenge von etwa 15—20 CC. Mit einer Pipette misst man daher 20 CC. Harn ab, bringt ihn in eine kleine Porzellanschale und verdampft auf dem Wasserbade Fig. 6. bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Dieser Rückstand wird mit kleinen Portionen starken Weingeists von 0,83 so lange extrahirt, als der Alkohol noch etwas aufnimmt. Man führt dies in der Art aus, dass man den Rückstand mit Alkohol gut durchrührt, die nicht aufgelösten Stoffe sich absetzen lässt, und den mehr oder weniger trüben Weingeist durch ein, nach A. getrocknetes und gewogenes Filter giesst (den Rand der Schale bestreicht man hierbei mit etwas Talg, um das Herablaufen der Tropfen zu verhüten). Den in der Schale zurückgebliebenen Rückstand behandelt man noch einige Mal ebenso mit Weingeist, und übergiesst ihn darauf mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 6 Th. Wasser). Hierdurch wird sich Alles ausser der Harnsäure und einer geringen Menge Schleim lösen; man bringt jetzt den Rückstand auf dasselbe Filter, wäscht zuerst mit der verdünnten Salzsäure und darauf mit Wasser aus, trocknet und wägt ganz so wie in A. angegeben ist. Nach Abzug des ersten Gewichts der Vorrichtung Fig. 19. von dem letzt erhaltenen, bekommt man die Menge der Harnsäure von 20 CC. Harn, die dann leicht auf die ganze Quantität zu berechnen ist.

Will man die erhaltene Harnsäure von der geringen Menge Schleim trennen, was jedoch in den meisten Fällen unnöthig ist, so erwärmt man das Gemisch mit verdünnter Natronlauge, worin der Schleim unlöslich ist, und fällt die Harnsäure aus der erhaltenen filtrirten Lösung durch Essigsäure oder verdünnte Salzsäure. Die Bestimmung wird dann nach A. ausgeführt.

C. *Modification, bedingt durch die Gegenwart von Albumin.*

Enthält ein Harn, in dem man die Harnsäure bestimmen will, Albumin, so lassen sich die beiden beschriebenen Methoden nicht in der gewöhnlichen Art ausführen, da nach der ersten ein Theil des Albumins durch die Salzsäure mit gefällt, und bei der zweiten ja das, durch die Er-

Digitized by Google

hitzung coagulirte Eiweiss, als ein in Alkohol unlöslicher Rückstand, neben der Harnsäure zurückbleiben würde. Man verwende daher zur Bestimmung der Harnsäure das Filtrat vom Eiweisscoagulum, welches einem bekannten Volum Harn entspricht und verfahre mit diesem nach A. oder B.

Bei dem Verfahren A. ist jedoch zu bemerken, dass bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit durch das hinzugekommene Waschwasser, die Fällung durch Salzsäure nur unvollständig erfolgt, wenn man nicht vorher durch Verdampfen die Flüssigkeit wieder auf das, der genommenen Harnmenge entsprechende Volum, gebracht hat.

Das Verfahren nach B. erleidet weiter keine Veränderungen, nur ist zu beachten, dass sich, sobald man das Albumin durch Coagulation nicht vollständig entfernt hat, beim Abdampfen der Flüssigkeiten dünne Häutchen auf der Oberfläche bilden, die beständig entfernt werden müssen. — Es geht hieraus hervor, dass die Sicherheit der Harnsäurebestimmung durch die Gegenwart des Albumins oft leidet.

Albumin.

§ 53.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumins haben wir nur eine Methode, die jedoch, mit Umsicht ausgeführt, gut gelingt und befriedigende Resultate liefert. Sie beruht ebenso wie die qualitative Erkennung des Albumins auf der Coagulation desselben beim Kochen, und erfordert, damit diese vollständig erfolgt, das strengste Einhalten der schon § 8. angegebenen Cautelen.

In einem entsprechend grossen, wenigstens 100—150 CC. fassenden Glaskolben bringt man 50 CC. frischen, bei Gegenwart von Schleim oder sonstigen Sedimenten, filtrirten Harn, und erhitzt über der einfachen Weingeistlampe unter häufigem Umschwenken der Flüssigkeit. Sobald sich jetzt der Harn zu trüben beginnt, was ungefähr bei 70° erfolgt, spritze man mittelst eines in Essigsäure getauchten Glasstabes ein oder zwei Tröpfchen Essigsäure hinzu und fahre mit dem Erhitzen fort, worauf bald ein grobflockiges Gerinnen des Albumins eintreten wird. — Wie nun bekannt, muss man jeden Ueberschuss von Essigsäure vermeiden, da, wenn man zuviel Säure zugesetzt hat, ein Theil des Albumins sich in der Säure wieder auflösen, und so der Bestimmung entgehen würde. Im anderen Falle aber darf der Harn unter keiner Bedingung alkalisch reagiren, da in einem solchen sich immer lösliches Alkalialbuminat bildet, welches durch Kochen durchaus nicht coagulirt wird.

Man kann auch schon vor dem Erwärmen den Harn mit Essigsäure versetzen, hierbei ist aber noch grössere Vorsicht nöthig, da, wenn man zuviel Säure zugesetzt hat, jetzt gar keine Gerinnung mehr beim Kochen erfolgt. Ist der Harn sauer, so ist der Zusatz von Essigsäure nicht gerade

Digitized by Google

nothwendig, aber es wird dadurch die grobflockige und vollständige Coagulation des Albumins jedenfalls sehr befördert.

Hat man mit Berücksichtigung dieser Cautelen das Albumin zur Coagulation gebracht und dabei Sorge getragen, dass der Harn, da er beim Erhitzen immer stark schäumt, nicht übergelaufen oder angebrannt ist, was man durch häufiges Entfernen des Kolbens vom Feuer und Umschütteln leicht vermeidet, so lässt man das Albumin absitzen und schreitet nun zur Filtration.

Auf ein zwischen zwei Uhrgläsern getrocknetes, gewogenes, und darauf mit Wasser angefeuchtetes Filter giesst man zuerst die über dem Coagulum stehende Flüssigkeit, und bringt, sobald diese abgelaufen ist, das Eiweiss mit der Vorsicht auf's Filter, dass nichts in dem Kolben hängen bleibt, den man daher häufig mit Wasser nachspült. Nachdem dasselbe mit destillirtem Wasser gründlich ausgewaschen ist, nimmt man das Filter vorsichtig aus dem Trichter, legt es auf eins der beiden Uhrgläser Fig. 20., und trocknet es im Luftbade bei 110—115° so lange, bis dasselbe, nachdem es neben Schwefelsäure erkaltet ist, nicht mehr an Gewicht abnimmt. Es ist hierauf grosse Sorgfalt zu verwenden, da das Albumin meist zu einer hornartigen Masse zusammenbackt und sich gleichsam mit einer trockenen Kruste überzieht, während im Innern noch Feuchtigkeit eingeschlossen ist, die nur durch sehr langes Trocknen bei 110—115° entfernt werden kann. Die Trockenoperation darf daher nur als beendigt angesehen werden, wenn zwei Wägungen, zwischen denen das Filter wieder einige Zeit der angeführten Temperatur ausgesetzt war, übereinstimmen. Nach Abzug des Gewichts der Uhrgläser und des Filters von dem letzt erhaltenen, bekommt man die Quantität des vorhanden gewesenen Albumins, die man dann auf die ganze Harnmenge berechnet.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass durch Gegenwart des Albumins die meisten Bestimmungsmethoden der übrigen Bestandtheile sich nicht direct ausführen lassen. Das Albumin muss hierbei immer zuvor abgeschieden werden, und das erhaltene Filtrat, sammt dem Waschwasser, dessen Volum also einer bestimmten Harnmenge entspricht, zur Ermittelung und Bestimmung der übrigen Körper benutzt werden.

Kalk und Magnesia.

§ 54.

Wenn man es nicht vorzieht, diese beiden Körper in der nach § 38. 2. erhaltenen Asche zu bestimmen, so kann dazu folgendes von *Heintz* angegebene, und von *Benecke* beschriebene Verfahren benutzt werden, nach welchem Kalk und Magnesia direct in dem Harn bestimmt werden. *(Archiv für wissenschaftliche Heilkunde, 1. Band, pag. 40.)*

100—150 CC. filtrirter Harn werden mit einer Pipette abgemessen und in ein hinlänglich grosses Becherglas gebracht. Man versetzt ihn

Digitized by Google

darauf mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction, und fügt nun sogleich Essigsäure hinzu, bis die zuerst ausgeschiedenen Erdphosphate sich wieder klar aufgelöst haben. Aus der so erhaltenen essigsauren Lösung fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, lässt 24 Stunden stehen, bis die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist, und bringt nun den ausgeschiedenen oxalsauren Kalk auf ein kleines Filter, dessen Aschenmenge bekannt ist. Filtrat und Waschwasser sammelt man vorsichtig, da es zur Bestimmung der Magnesia dient, wie gleich angegeben werden soll.

Den ausgewaschenen und getrockneten oxalsauren Kalk giebt man darauf, vom Filter befreit, in einen gewogenen Platintiegel und glüht, nachdem man das Filter auf dem Deckel vollkommen eingeäschert hat, einige Zeit lang stark. Nach dem Erkalten des Tiegels befeuchtet man den durch das Glühen theilweise kaustisch gewordenen Kalk mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure, wobei jedoch leicht ein Verlust entsteht, daher man den Tiegel bei dieser Operation möglichst bedeckt halten muss. Nach einem abermaligen Glühen bleibt der Kalk nun als schwefelsaurer zurück, man lässt den Tiegel neben Schwefelsäure erkalten und wägt. Nach Abzug des Tiegels und der Filterasche bekommt man die Menge des schwefelsauren Kalks, aus der nun die entsprechende Menge phosphorsauren Kalks berechnet wird.

3 Aeq. schwefelsaurer Kalk entsprechen 1 Aeq. phosphorsaurem Kalk von der Zusammensetzung $3\,Ca\,O + PO^5$.

3 Aeq. $Ca\,O\,SO^3 = 3 \times 850 = 2550$.

1 Aeq. $3\,Ca\,O\,PO^5 = 1942$.

Haben wir also z. B. 0,86 Grm. schwefelsauren Kalk bekommen, so ergiebt sich aus folgender Proportion die entsprechende Menge phosphorsaurer Kalk = x.

$$2550 : 1942 = 0{,}86 : x = 0{,}655\ 3\,Ca\,O\,PO^5.$$

Multipliciren wir daher die erhaltene Menge schwefelsauren Kalk mit $^{1942}/_{2550} = 0{,}76157$, so bekommen wir die entsprechende Menge phosphorsauren, in unserem Falle also $0{,}86 \times 0{,}76157 = 0{,}655$ etc.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit bringt man durch Abdampfen wieder auf das ursprünglich genommene Volum des Harns, und versetzt darauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, wodurch alle Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird. Nachdem sich dieselbe nach einigen Stunden vollkommen abgesetzt hat, sammelt man den Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit Wasser, dem man $^1/_4$ Ammoniak zugesetzt hat, gründlich aus und trocknet. Ist dieses geschehen, so trennt man den Niederschlag von dem Filter, bringt ersteren in einen gewogenen Platintiegel, und verbrennt das Filter vollständig auf dem Deckel. Zu dieser Operation ist immer ziemlich lange Zeit nöthig, da das Filter von einer, wenn auch sehr verdünnten, Salzlösung durchdrungen ist; jedoch kann man die Einäscherung

Digitized by Google

durch Aufdrücken der verkohlten Theile auf den glühenden Deckel, mittelst eines Platindrahtes sehr beschleunigen. Ist die Verbrennung erreicht, so deckt man den Deckel auf den Tiegel, und erhitzt zuerst längere Zeit ganz gelinde, zuletzt aber zum heftigsten Glühen, lässt darauf neben Schwefelsäure erkalten und wägt. Durch das Glühen ist die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO\,PO^5$) übergegangen; nach Abzug des Tiegelgewichts und der Filterasche bleibt also die Menge derselben zurück, die, zu der Quantität des berechneten und gefundenen phosphorsauren Kalks addirt, den ganzen Gehalt des genommenen Harns an Erdphosphaten (phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia) angiebt. Will man jedoch die gefundene pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO\,PO^5$) als reine (MgO) berechnen, so muss man die erhaltene Menge mit $\frac{40,00}{111,36}$ das ist $= 0,3592$ multipliciren, da 111,36 pyrophosphorsaure Magnesia 40,00 reiner Magnesia entsprechen.

Kali und Ammoniak.

§ 55.

A. *Ammoniak.*

Wie schon § 19. angegeben, ist die Auffindung des Ammoniaks im normalen Harn mit den grössten Schwierigkeiten verbunden, so dass es nach Aussage von *Liebig, Lehmann* und *Scherer* durchaus noch nicht gewiss ist, ob überhaupt Ammoniaksalze im normalen frischen Harn enthalten sind oder nicht. *(Lehmann's physiol. Chemie. 2. Aufl. Bd. 1, pag. 417. — Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, pag. 198.)* *Böcker* hat die Gegenwart des Ammoniaks im frischen Harn dadurch bewiesen, dass er den durch Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol und Aether in 24 Stunden erzeugten Niederschlag in der Hitze mit kaustischem Kali behandelte, und die entweichenden Ammoniakdämpfe in Alkohol, dem Salzsäure zugesetzt war, auffing. *(Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde. Bd. 1, pag. 36.)* Wenn man aber bedenkt, dass mit dem niedergefallenen Kaliumplatinchlorid immer mehr oder weniger organische Stoffe verbunden sind, so wird man auf obigen Versuch nicht viel Gewicht legen dürfen, da ja schon die geringsten Mengen von Farbstoff, mit Kali behandelt, Ammoniak entwickeln können.

Um das in einem Harn vorkommende Ammoniak quantitativ zu bestimmen, besitzen wir mehrere Methoden, von denen folgende hier ihren Platz finden mögen.

1. Methode von *Boussingault. (Journ. f. pract. Chemie. Bd. 51, pag. 281.)* Die Methode beruht darauf, dass sich, nach *Boussingault's* vielfachen Versuchen, aus Ammoniaksalzen in wässeriger Lösung (bei phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia in Lösung von angesäuertem Wasser) alles Ammoniak entwickelt, wenn man sie mit Kalkhydrat oder kohlensaurem Natron im luftleeren Raume bei 40—45° zur Trockne verdampft. Der Harnstoff erfährt bei gleicher Behandlung keine Zersetzung.

Digitized by Google

Der Apparat, dessen *Boussingault* sich zu seinen Bestimmungen bediente, besteht aus einem Ballon von einem Liter Inhalt, der durch einen Halter in einem Wasserbade festgehalten wird. Durch den Hals des Ballons geht eine rechtwinklig gebogene Röhre in ein Gefäss, das titrirte Schwefelsäure enthält, unter der Oberfläche der letzteren mündend. Dieses Gefäss communicirt durch eine ebenfalls gebogene Röhre mit dem Recipienten einer Luftpumpe, welche Communication durch einen Hahn beliebig unterbrochen und wieder hergestellt werden kann. In den ersteren Kolben bringt man 50 CC. Harn, versetzt mit Kalkhydrat, pumpt die Luft aus und erwärmt darauf auf 40—45°. Die entweichenden Ammoniakdämpfe gehen in die Schwefelsäure von bekanntem Gehalt und sättigen einen entsprechenden Theil davon. Ist der Inhalt des Kolbens trocken geworden, so bestimmt man durch Titrirung mit Natronlauge den nicht gesättigten Theil der Schwefelsäure, und berechnet daraus die entwickelte Ammoniakmenge. (Siehe die folgende Methode.)

2. Methode von *Schlösing*. Die eben beschriebene Methode ist der von *Schlösing* angegebenen zur Bestimmung des Ammoniaks in wässeriger Lösung sehr ähnlich, die darauf beruht, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässerige Lösung an der Luft ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit verdunsten lässt, und kann sehr einfach auf folgende Art ausgeführt werden.

Auf eine mattgeschliffene Glasplatte stellt man eine kleine flache Porzellanschale, die eine abgemessene Menge titrirter Schwefelsäure (10 CC.) enthält. Aus einem massiven Glasstab biegt man einen Dreifuss, legt denselben auf die Schale mit Schwefelsäure, und stellt darauf ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern, das die auf Ammoniak zu prüfende abgemessene Flüssigkeit enthält. Ueber das Ganze stülpt man eine unten abgeschliffene und mit Talg bestrichene Glasglocke, so dass dadurch ein hermetisch verschlossener Raum erhalten wird. Ist der Apparat vorgerichtet, so hebt man die Glocke ein wenig auf, bringt zu der Ammoniakflüssigkeit aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinreichende Menge Kalkmilch, und setzt sogleich die Glocke wieder fest auf. Nach 48 Stunden ist nach *Schlösing's* Versuchen alles Ammoniak ausgetrieben, und an die Schwefelsäure gebunden. Titrirt man die nicht gebundene Säure mit Natronlauge zurück, so bekommt man die durch das Ammoniak gesättigte, und dadurch den Ammoniakgehalt der geprüften Flüssigkeit. *(Fresenius' quantit. Analyse, 3. Aufl., pag. 139.)*

Eine für beide Bestimmungen passende Säure von bekanntem Gehalt stellt man auf folgende Art dar.

14 Grm. Schwefelsäurehydrat verdünnt man mit 200 Grm. Wasser und bestimmt zweimal, in je 10 CC., durch Fällung mit Chlorbaryum den wahren Gehalt nach gewöhnlicher Art. Stimmen beide Analysen überein, so nimmt man das Mittel als richtig an. — Hat man so z. B. gefunden, dass 10 CC. der verdünnten Säure 0,505 Schwefelsäure enthalten, so

Digitized by Google

werden sie genau durch 0,2146 Grm. Ammoniak gesättigt; somit entspricht 1 CC. der verdünnten Säure 0,02146 Grm. Ammoniak.

Von einer guten Natronlauge (1,02 spec. Gew.) bestimmt man darauf eine wie grosse Menge derselben erforderlich ist, um 10 CC. der titrirten Schwefelsäure zu sättigen. In ein kleines Becherglas bringt man zu diesem Zweck 10 CC. der Schwefelsäure, setzt einige Tropfen Lacmustinktur zu und tröpfelt von der Natronlauge aus einer Pipette so lange zu, bis die Flüssigkeit eben wieder blau geworden ist. Haben wir z. B. bis zu diesem Punct 50 CC. Natronlauge verbraucht, so wissen wir, dass jeder CC. derselben 0,00429 Grm. Ammoniak entspricht, da 10 CC. der Schwefelsäure 0,2146 Ammoniak entsprechend, genau durch 50 CC. Natronlauge gesättigt wurden.

Haben wir also nach Beendigung eines Versuchs zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure noch 45 CC. Natronlauge nöthig, so ist also eine Menge Ammoniak entwickelt, die 5 CC. Natronlauge entspricht, das ist $5 \times 0{,}00429 = 0{,}02145$.

Da diese zweite Bestimmungsmethode ganz ohne Anwendung erhöhter Temperatur ausgeführt wird, so steht zu erwarten, dass sich der Harnstoff hierbei noch weniger leicht zerlegt als nach der von *Boussingault* angegebenen. Nähere Versuche habe ich jedoch wegen Mangel an Zeit nicht ausführen können. Nach *Boussingault's* Versuchen wird in der That Harnstoff selbst bei 40° Wärme durch Kalkhydrat nicht zersetzt. *(Journ. pr. Chem. Bd. 51, pag. 285.)*

3. Methode mittelst Platinchlorid.

Eine abgemessene Menge Harn, 20—30 CC., bringt man in ein Becherglas, setzt 20 Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Menge Platinchlorid und das dreifache Volumen einer Mischung von Alkohol und Aether zu. Den nach 24—36 Stunden entstandenen Niederschlag filtrirt man, sobald keine Vermehrung mehr bemerkt wird, ab, wäscht ihn mit Alkohol, dem man etwas Aether zugesetzt hat, vollkommen aus und trocknet ihn. Der Niederschlag wird darauf mit dem Filter in einen Platintiegel gebracht und so lange, zuerst bei bedecktem Tiegel, geglüht, bis die Filterkohle vollkommen verbrannt ist, was man durch eine schiefe Lage des Tiegels sehr beschleunigt. Die zurückgebliebene Masse behandelt man darauf mit heisser verdünnter Salzsäure so lange, als diese noch etwas aufnimmt, bringt das nun zurückgebliebene Platin auf ein Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht es mit heissem Wasser sorgfältig aus und bewahrt das erhaltene Filtrat zur Kalibestimmung, wie gleich gezeigt werden soll, auf. Nach dem Glühen und Wägen bekommt man jetzt, nach Abzug der Filterasche und des Tiegelgewichts, die Menge Platin, welche dem Kali und Ammoniakgehalt des Harns zusammen entspricht.

Um nun die Menge des Kalis zu bestimmen, bringt man die salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser, worin sich sämmtliches Kali befindet, durch Abdampfen auf ein geringes Volum (1—2 CC.), fällt mit 30 Tropfen

Digitized by Google

Platinchloridlösung und einem Gemisch von Aether und Alkohol wie oben. Den nach 24 Stunden erhaltenen Niederschlag, der alles Kali als Kaliumplatinchlorid enthält, bringt man auf ein Filter, wäscht mit Alkohol und Aether aus, trocknet, glüht mit dem Filter wie oben, zieht mit Salzsäure aus, sammelt das rückständige Platin auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, trocknet, glüht und wägt. Nach Abzug der Filterasche erhält man so die Menge Platin, die dem Kali entspricht. Die Differenz dieser Platinmenge und der zuerst gefundenen entspricht der Menge des Ammoniaks. Haben wir also z. B. die Gesammtmenge Platin für Kali und Ammoniak in 30 CC. Harn zu 0,1980 Grm. gefunden, für Kali allein aber nach der zweiten Bestimmung 0,1330, so bleibt für Ammoniak 0,065 Platin (0,1980—0,1330).

100 Th. Platin entsprechen 17,24 Th. Ammoniak, daher 0,065 Platin (100 : 17,24 = 0,065 : x) x = 0,0112 Ammoniak in 30 CC. Harn.

Aus der für den Kaligehalt gefundenen Menge Platin berechnet man nun ebenso das vorhanden gewesene Kali; 100 Th. Platin entsprechen 47,61 Th. Kali.

B. *Kali.*

Schneller und auch genauer bestimmt man das Kali in der Harnasche. 20 CC. Harn verdampft man zu diesem Zweck im Wasserbade in einer kleinen Platinschale zur Trockne, vermischt mit 1—2 Grm. reinen Platinschwamms und erhitzt nun über der Lampe so lange mässig, bis der Rückstand eine hellgraue Farbe angenommen hat und alle Kohle verbrannt ist. Die platinhaltige Masse erwärmt man darauf mit Wasser, bringt das Ungelöste auf ein Filter und wäscht mit heissem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. In dem gewöhnlich alkalisch reagirenden Filtrate hat man nun alles Kali und Natron gebunden an Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Da aber letztere durch ihre Gegenwart die Bestimmuug des Kalis ungenau machen, so müssen sie zuvor entfernt werden. Man setzt daher dem erhaltenen klaren Filtrat so lange tropfenweise eine Auflösung von Chlorstrontium in Alkohol zu, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird, und vermeidet sorgfältig einen zu grossen Ueberschuss. Sämmtliche Schwefelsäure und Phosphorsäure hat man nun in dem entstandenen Niederschlag; man filtrirt denselben ab, wäscht mit Wasser und Alkohol aus und dampft das Filtrat mit einem Ueberschuss von Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol (die Flüssigkeit muss vom überschüssigen Platinchlorid gelb sein) und sammelt das ausgeschiedene Kaliumplatinchlorid auf einem bei 100 ° getrockneten, zwischen zwei Uhrgläsern gewogenen Filter, wäscht mit Alkohol gründlich aus, trocknet bei 100 ° und wägt. — Nach Abzug des Filters bekommt man die dem Kaligehalt entsprechende Menge Kaliumplatinchlorid. 244,43 Kaliumplatinchlorid entspricht 39,11 Kalium und 47,11 Kali.

Sollte der wässerige Auszug der Asche Magnesia und Kalk enthalten,

Digitized by Google

was aber wohl höchst selten der Fall ist, so müssen diese zuvor nach der gewöhnlichen analytischen Methode entfernt werden. *(Fresenius quant. Analyse. 3te Aufl.)*

Bestimmung des Fettes.

§ 56.

Wohl in den seltensten Fällen dürfte es von Interesse sein, die im Harn meistens nur in sehr geringer Menge vorkommenden Fette quantitativ zu bestimmen. Soll eine solche Bestimmung jedoch vorgenommen werden, so verdampft man 20—30 CC. Harn im Wasserbade zur Trockne, und trocknet den erhaltenen Rückstand im Luftbade bei 110° längere Zeit. Um aus demselben das vorhandene Fett auszuziehen, übergiesst man die rückständige Masse mit Aether, rührt gut aber vorsichtig durch einander, und lässt unter wiederholtem Umrühren einige Zeit digeriren. Darauf giesst man den klar gewordenen Aether ab und zwar am besten in ein gewogenes leichtes Cylindergläschen, giebt neuen Aether auf den Rückstand und wiederholt diese Operation so lange, bis der Aether nichts mehr aufnimmt. Die ätherischen Auszüge werden in dem tarirten Cylindergläschen verdunstet, und der gebliebene Rückstand als Fett in Rechnung gebracht. Bei dieser Bestimmung ist jedoch zu bemerken, dass, sobald der Harn freie Milchsäure enthält, diese das Gewicht des erhaltenen ätherischen Rückstandes vermehren wird, da freie Milchsäure in Aether ebenfalls löslich ist. — Auf Genauigkeit hat diese Methode keinen Anspruch.

Bestimmung der Kohlensäure.

§ 57.

Nach *Marchand (Journ. f. pract. Chemie, Bd. 44, pag. 253)* kann man die freie Kohlensäure des Harns auf folgende Art bestimmen: Man bringt den zu prüfenden Harn, etwa 100 CC., in einen Glaskolben, der luftdicht mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung geht eine Röhre, die in den Harn eintaucht und auf der andern Seite in eine feine, leicht zuschmelzbare Spitze ausgezogen ist. Durch die zweite Oeffnung geht eine doppelt gebogene Röhre, deren einer Schenkel in eine leere Flasche, durch einen luftdicht schliessenden Kork reicht; diese steht durch eine zweite Röhre mit einer ähnlich vorgerichteten, mit klarem Barytwasser gefüllten, Flasche in Verbindung, welche noch mit einer oder zwei ebenfalls mit Barytwasser halb gefüllten Flaschen verbunden ist. Die letzte dieser steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. Ist der Apparat so vorgerichtet, so erwärmt man den Harn im Wasserbade auf 50—60° C. und pumpt nun langsam die Luft aus. Die Flüssigkeit kommt bald ins Kochen, destillirt in die leere Flasche über und die Barytlösungen

Digitized by Google

trüben sich von ausgeschiedenem kohlensauren Baryt. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde bricht man die feine Spitze der ersten Röhre ab und saugt Luft durch den Apparat. Der gefällte kohlensaure Baryt wird vorsichtig abfiltrirt, in Salzsäure nach dem Auswaschen gelöst, mit Schwefelsäure wieder gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Aus der erhaltenen Menge berechnet man die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Systematischer Gang
der
qualitativen und quantitativen Harnanalyse.

I. Qualitative Untersuchung.

§ 58.

Die qualitative Analyse eines Harns kann natürlich in zweierlei Art angestellt werden, indem man sich entweder Rechenschaft über die Ab- oder Anwesenheit irgend eines normalen oder abnormen Bestandtheils geben, oder sich ein vollständiges qualitatives Bild von einem zu irgend einer Zeit gelassenen Harn entwerfen will. Im ersteren Falle genügen in der Regel wenige Reactionen, um Antwort auf die gestellte Frage zu bekommen, im zweiten aber ist es gut, einem Plane zu folgen, nach dem man auf die einzelnen Körper hingewiesen wird. Als ein solcher möge nun der folgende § betrachtet werden, in welchem auf alle Harnbestandtheile Rücksicht genommen ist. Da ich jedoch in der ersten Abtheilung schon das specielle Verfahren zu ihrer Erkennung ausführlich beschrieben habe, so genügt es hier, nur die Reihenfolge der anzustellenden Operationen anzugeben, was aber die specielle Ausführung betrifft, auf die §§ des ersten Abschnitts zu verweisen.

A. Systematischer Gang zur Erkennung der aufgelösten Körper.

§ 59.

1. Man prüft mit Lacmuspapier die Reaction.
   a) Der Harn ist sauer und enthält kein Sediment. Man verfährt nach 2.

Digitized by Google

b) Der Harn ist sauer und sedimentirend. Man lässt das Sediment klar absitzen, giesst den Harn ab, filtrirt wenn nöthig und prüft ihn nach 2.

Das Sediment untersucht man microscopisch nach § 60.

c) Der Harn ist neutral oder alkalisch. In diesem Falle wird er meistens ein Sediment haben; man prüft letzteres nach § 60, den filtrirten Harn nach 2.

2. Eine kleine Probe des Harns erhitzt man, sobald derselbe nicht schon sauer reagirt, unter Zusatz eines Tröpfchens Essigsäure, zum Kochen; entsteht ein Coagulum, das nach Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, so deutet dieses auf Albumin. Aus einer grössern Quantität Harn (100 CC.) entfernt man darauf durch Aufkochen alles Albumin (§ 8. C.), filtrirt ab und behandelt das Filtrat nach 3.

Das entstandene Coagulum ist entweder:

a) weiss, so wird es aus reinem Albumin bestehen.

b) grünlich. Man hat Ursache, Gallenstoffe zu vermuthen, besonders, sobald der Harn selbst stark tingirt war (§ 10. 1).

c) braunroth. Man hat Ursache Blut zu vermuthen; man prüft daher das Sediment sorgfältig nach § 60. Das getrocknete Coagulum aber behandelt man mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure. Ist die Flüssigkeit nach dem Filtriren mehr oder weniger roth, so verdampft man zur Trockne und glüht, den Rückstand erhitzt man mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, filtrirt und prüft die Lösung mit Schwefelcyankalium. Eine entstehende rothe Färbung (§ 18) deutet auf die Gegenwart von Eisen und lässt mit Wahrscheinlichkeit Blut vermuthen.

3. Etwa 60 CC. des klaren sauren, oder des von einem Sediment oder Albumincoagulum abfiltrirten, Harns verdampft man im Wasserbade bis zur starken Syrupconsistenz und extrahirt mit Alkohol. — Die erhaltene Lösung filtrirt man ab, lässt aber den unlöslichen Rückstand in der Schale, wäscht letzteren durch Decantation noch einigemal mit Alkohol aus und prüft nun Lösung und Rückstand wie folgt:

a) $^1/_3$ der alkoholischen Lösung verdampft man im Wasserbade bis fast zur Trockne, und prüft den gebliebenen Rückstand durch Zusatz von Salpeter- oder Oxalsäure auf Harnstoff; § 2. C. 6. a. b.

b) $^2/_3$ versetzt man mit Oxalsäure, verdampft bis fast zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Aether, dem $^1/_6$ Alkohol zugesetzt ist. Die ätherische Lösung verdunstet man zur Trockne, erhitzt mit einigen Tropfen Wasser, filtrirt und überlässt die Lösung auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung (§ 4. D. 1.) Die erhaltenen Krystalle prüft man microscopisch und,

Digitized by Google

so weit das Material reicht, auch chemisch auf Hippursäure § 4. B. C. 2.

NB. Enthält der Harn auch Fett, so wird dieses beim Behandeln des ätherischen Rückstandes mit Wasser und Filtriren der Lösung auf dem Filter zurückbleiben. § 13.

c) Den vom Alkohol nicht gelösten Rückstand übergiesst man in der Schale mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure und 6 Th. Wasser), und filtrirt das Ungelöste auf einem kleinen Filter ab.

aa) Die salzsaure Lösung enthält die Erdphosphate und andere Salze; erstere lässt sie beim Neutralisiren mit Ammoniak fallen.

bb) Der gebliebene Rückstand enthält Schleim und Harnsäure. Nach dem Auswaschen stösst man das Filter durch, spritzt den Rückstand mit der Spritzflasche in ein kleines Proberöhrchen, setzt zwei bis drei Tropfen Natronlauge hinzu, erwärmt und filtrirt ab.

α) Der ungelöst gebliebene Rückstand ist Schleim.

β) Das Filtrat enthält die Harnsäure und scheidet beim Versetzen mit Salzsäure dieselbe in Krystallen aus. Man prüft unter dem Microscop § 3. B. Den Rest löst man in Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und lässt nach § 3. D. 1. a. Ammoniak einwirken. Eine entstehende purpurviolette Färbung giebt absolute Gewissheit von der Gegenwart der Harnsäure.

4. Will man einen Harn auch auf Milchsäure untersuchen, so ist hierzu ebenfalls ein nach 3 bereitetes alkoholisches Extract nöthig. Aus demselben entfernt man durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure den Harnstoff etc., digerirt die filtrirte Flüssigkeit mit Bleioxyd, filtrirt das gelöste Chlorblei etc. ab und digerirt, nachdem man die Lösung des milchsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff zersetzt hat, das Filtrat mit Zinkoxyd. § 12. C. Die beim Verdunsten der filtrirten Lösung sich bildenden Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd prüft man unter dem Microscop nach § 12. B. 2.

5. Ist der Harn mehr oder weniger stark tingirt, braun, grün etc., schäumt er beim Umschütteln und färbt sich ein eingetauchtes Stück Filtrirpapier gelb oder grün, so hat man Ursache, auf Galle zu prüfen.

a) Man füllt eine kleine Quantität Harn in ein unten spitz zulaufendes Gläschen und setzt ohne Umrühren tropfenweise salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure zu, § 10. C. a. Entsteht in dem untern Theile der Flüssigkeit eine Färbung, die durch Grün, Blau, Violett ins Rothe und endlich Gelbe über-

Digitized by Google

geht, so zeigt sich dadurch die Gegenwart des Gallenbrauns, Cholepyrrhins, an.

b) Eine zweite Portion fällt man mit Bleiessig aus, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus, trocknet und behandelt mit Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind. Ist die Flüssigkeit nach dem Filtriren mehr oder weniger grün gefärbt, so ist Gallengrün, Biliverdin, zugegen. §. 10. C. b.

Zur Ueberzeugung macht man die Reactionen § 10. B. b.

c) Eine dritte Probe, 10—15 CC., verdampft man im Wasserbade bis zur Trockne, extrahirt mit Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die Flüssigkeit mit 3 — 4 Tropfen einer Zuckerlösung (1 Th. Zucker und 4 Th. Wasser) und fügt nun vorsichtig reine concentrirte Schwefelsäure mit der Vorsicht hinzu, dass die Temperatur der Mischung nicht viel über 50 ° C. steigt. § 11. 2. — Wird die Flüssigkeit zuerst trüb und gelb, darauf kirschroth, dunkelcarminroth bis purpurviolett, so zeigt dies die Gegenwart von Gallensäuren an.

6. Man hat Ursache auf Zucker zu prüfen.

a) Einige CC. der alkalischen Kupfervitriollösung verdünnt man mit Wasser und fügt 20—30 Tropfen des Harns hinzu. Entsteht beim Erwärmen eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, so ist die Gegenwart des Zuckers erwiesen. § 9. C. 8 und D.

Ist der Zuckergehalt des Harns sehr gering, so stellt man sich nach § 9. D. zuvor ein alkoholisches Extract, oder durch Vermischen dieses mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol, Zuckerkali dar und macht mit diesem die angeführte Reaction.

b) Ein enges Proberöhrchen füllt man mit Harn, setzt Natronlauge hinzu, schüttelt um und erhitzt den oberen Theil zum Kochen. Nimmt dieser Theil der Flüssigkeit eine dunklere, braune Färbung an, so deutet dies ebenfalls mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Zucker. § 9. D. 2.

c) Zur Bestätigung dienen ferner die Reactionen § 9. C. 7. 9. 10.

7. Eine Probe des Harns versetzt man mit der Hälfte des Volums concentrirter Salzsäure; färbt sich derselbe bald dunkel, scheidet sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein blaues Pulver ab, so zeigt dies die Gegenwart des Cyanurins (Indigos) an; § 5.

8. Auf Kreatin und Kreatinin prüft man genau nach § 7. D.

9. Riecht der Harn nach Schwefelwasserstoff, bräunt oder schwärzt er ein mit Bleiessig getränktes Papier, § 20, so wird dadurch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs angezeigt.

10. Zur Prüfung auf unorganische Stoffe verdampft man am besten

Digitized by Google

eine Portion Harn (10—15 CC.) zur Trockne, vermischt mit 1—2 Grm. Platinschwamm und glüht gelinde, bis alle Kohle verbrannt ist; § 38. 2. Den Rückstand kocht man mit Wasser aus, filtrirt und prüft wie folgt:

a) Ein Theilchen macht man mit Salzsäure sauer und setzt Chlorbaryum zu; ein entstehender weisser pulveriger Niederschlag zeigt Schwefelsäure.

b) Eine zweite Probe säuert man mit Salpetersäure an und setzt Silberlösung zu; ein entstehender weisser käsiger Niederschlag zeigt Chlor.

c) Eine dritte Probe versetzt man mit essigsaurem Natron, Essigsäure und einem Tropfen Eisenchloridlösung; ein gelblich weisser gelatinöser Niederschlag zeigt Phosphorsäure.

d) Den Rest der wässerigen Lösung verdampft man zur Trockne und glüht ein Theilchen der Salzmasse auf einem Platindraht in der inneren Löthrohrflamme; eine gelbe Färbung der äusseren Flammenspitze deutet auf Natron.

e) Die übrige nach d erhaltene Salzmasse löst man in einigen Tropfen Wasser und setzt Platinchlorid zu; ein gelber krystallinischer Niederschlag zeigt Kali an.

Enthält der wässerige Auszug der platinhaltigen Harnasche Kalk oder Magnesia, wovon man sich leicht durch eine Prüfung mit phosphorsaurem Natron und Ammon überzeugen kann, so müssen diese vor der Prüfung auf Kali und Natron nach den gewöhnlichen analytischen Methoden entfernt werden *(Fresenius, qualitat. Analyse, 8. Aufl., § 185).* In den meisten Fällen jedoch reagirt der wässerige Auszug alkalisch und enthält keine Erden.

11. Den mit Wasser behandelten Rückstand von 10 erwärmt man mit Salzsäure, filtrirt, wäscht aus und prüft wie folgt:

a) Ein Theilchen der Lösung kocht man mit einem Tropfen Salpetersäure und setzt Schwefelcyankalium hinzu; eine entstehende rothe Färbung zeigt Eisen an.

b) Den Rest versetzt man mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und prüft mit oxalsaurem Ammon auf Kalk.

c) Man fällt allen Kalk heraus, filtrirt und setzt zum Filtrat Ammon; ein weisser krystallinischer Niederschlag zeigt die Gegenwart von Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia an.

Die meisten dieser Reactionen (10 und 11) kann man auch in dem ursprünglichen, nöthigenfalls filtrirten Harn vornehmen, jedoch treten sie in der Asche reiner und deutlicher hervor.

12. Auf einen etwaigen Jodgehalt prüft man am sichersten durch Destillation mit Schwefelsäure nach § 50. Das erhaltene Destillat kann man auch nach Entfernung der schwefeligen Säure, anstatt mit Palladiumlösung § 50 C., mit einigen Tropfen Stärkekleister und vorsichtigem Zusatz

Digitized by Google

von Chlorwasser oder rother rauchender Salpetersäure auf Jod prüfen. Die geringsten Spuren von Jod werden sich durch die Bildung von blauem Jodamylum zu erkennen geben.

B. Erkennung der Sedimente unter dem Microscop.

§ 60.

Will man das Sediment eines Harns untersuchen, so ist es zuvor nothwendig zu wissen, ob der fragliche Harn frisch gelassen ist, oder ob schon durch längeres Stehen die Veränderungen, die durch die Processe der Harngährung bedingt werden, eingetreten sind oder nicht. Man prüft alsdann ferner die Reaction, lässt darauf in einem verschlossenen Glase das Sediment sich vollkommen absetzen, giesst die überstehende, nach § 59. zu untersuchende, Flüssigkeit ab und bringt einen Tropfen des Sediments auf das Objectgläschen.

A. *Der Harn reagirt sauer.*

1. Das ganze Sediment ist amorph. Man erwärmt den Tropfen auf dem Objectgläschen.
   a) Es erfolgt vollständige Lösung, so deutet dies auf die Anwesenheit harnsaurer Salze. Nach dem Erkalten setzt man einen Tropfen Salzsäure zu und lässt $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde stehen; haben sich nach dieser Zeit rhombische Tafeln von Harnsäure gebildet, so ist der Beweis geliefert.

      In den meisten Fällen wird dieses Sediment saures harnsaures Natron sein. *Taf. II. Fig. 1 und 2.* Man prüft chemisch nach § 24.
   b) Das Sediment löste sich beim Erwärmen nicht auf, wohl aber in Essigsäure ohne Brausen, so ist wahrscheinlich phosphorsaurer Kalk zugegen. Man überzeugt sich chemisch § 26.
   c) Finden sich unter dem amorphen Sediment stark lichtbrechende, silberglänzende Tröpfchen, die in Aether löslich sind, so deuten diese auf Fett. § 13.
2. Das Sediment enthält ausgebildete Krystalle.
   a) Kleine glänzende, vollkommen durchsichtige, das Licht stark brechende Quadratoctaëder mit Briefcouvertform, in Essigsäure unlöslich, sind oxalsaurer Kalk. *Taf, I. Fig. 3.* § 25.
   b) Vierseitige Tafeln oder sechsseitige Platten von rhombischem Habitus, aus denen oft durch Abrundung der stumpfen Winkel spindel- und fassförmige Krystalle entstehen, sind Harnsäure. Meistens sind diese Sedimente mehr oder weniger gefärbt. *Taf. I. Fig. 2 und 3. Taf. III. Fig. 1.* § 3. *B.*

      Chemisch überzeugt man sich durch die Reaction von Murexid. § 3. C. 5 und D.

      Lassen etwaige Formen in Zweifel, so löst man das Sediment in einem Tropfen Natronlauge auf dem Objectgläschen,

Digitized by Google

setzt einen Tropfen Salzsäure zu und beobachtet die jetzt entstehenden Formen.

c) Reguläre sechsseitige Tafeln, die sich in Salzsäure und Ammoniak auflösen, beim Erhitzen verkohlen und verbrennen, und die mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge gekocht, eine Ausscheidung von Schwefelblei erzeugen, bestehen aus Cystin. § 27. *(Funke, Taf. V. Fig. 6.)*

3. Das Sediment enthält organisirte Körper.

a) Gewundene Streifchen, welche aus reihenförmig geordneten, sehr feinen Pünctchen und Körnchen bestehen, sind Schleimgerinnsel, oft begleitet von harnsaurem Natron. *Taf. II., Fig. 2.* § *28.*

Man hüte sich vor Verwechselung mit den sogenannten Harncylindern; siehe e. (§ 31.)

b) Kleine, stark contrahirte und granulirte Körperchen, die sich meistens mit ihren Rändern zu grösseren panzerähnlichen Gruppen vereinigen, sind Schleimkörperchen. § 28. *Taf. II., Fig. 3.*

c) Kreisrunde, schwach biconcave Scheiben, die meistens gelblich erscheinen, durch Essigsäure stark aufgebläht werden und mehr oder weniger schnell dadurch sich lösen, sind Blutkörperchen. *Taf. III., Fig. 1 und 2.*

Besonders achte man auf die aufgequollenen sphärischen, sowie auf verzerrte, eckige und gezackte Formen. § 29.

d) Runde, blasse, matt granulirte Bläschen von verschiedener Grösse, die durch Essigsäure bedeutend aufquellen, ihre granulirte Oberfläche verlieren und oft Kerne von verschiedenen Formen und Gruppirungen erkennen lassen, sind Eiter. § 30. *Taf. III, Fig. 3.*

e) Schlauchförmige Cylinder, oft besetzt mit Blut- und Eiterkörperchen, begleitet von Epithelialzellen und Schleimkörperchen, sind die sogenannten Harncylinder (Faserstoffgerinnsel). § 31. *Taf. I., Fig. 1. 2. 3.*

f) Spermatozoiden erkennt man an der froschlarvenähnlichen Form. § 32.

g) Gährungs- und Fadenpilze bei anfangender saurer Harngährung begleiten die Sedimente von harnsaurem Natron, freier Harnsäure und oxalsaurem Kalk, finden sich aber besonders in diabetischem, in Gährung übergegangenen Harn. § 33. *Taf. II., Fig. 4.*

B. *Der Harn ist alkalisch.*

1. Das Sediment enthält Krystalle.

a) Combinationen des rhombischen verticalen Prismas, die mit Sargdeckeln Aehnlichkeit haben, dabei löslich in Essigsäure sind und beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ent-

Digitized by Google

wickeln, sind phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. § 26. 1. *Taf. II., Fig. 3, 5 und 6.*

Sollte mit diesen oxalsaurer Kalk vorkommen, so behandelt man das Sediment auf dem Objectgläschen mit einem Tropfen Essigsäure; die Krystalle des Magnesiaphosphats werden sich lösen, während das Kalkoxalat mit Briefcouvertform zurückbleiben wird.

b) Kugelige undurchsichtige Massen, die eigenthümlich stechapfelartig mit hervortretenden feinen Spitzen erscheinen, aber auch drusenförmige Conglomerate, aus kleinen keulenförmig gebogenen Körpern bestehend, sind harnsaures Ammoniak. § 24. 2. *Taf. II., Fig. 5 und 6.*

2. Das Sediment enthält amorphe Massen.

In einem alkalischen Harn bestehen diese meistens nur aus phosphorsaurem Kalk. § 26. 2.

3. Das Sediment enthält organisirte Körper.

Ausser den unter A. angeführten Schleim-, Blut- und Eiterkörperchen finden sich besonders Gährungs- und Fadenpilze, Schleimkörperchen, Schleimgerinnsel, Infusorien und Conferven. § 33.

II. Quantitative Untersuchung.

§ 61.

Hat man sich nach § 59. und 60. ein genügendes qualitatives Bild des zu prüfenden Harns entworfen, so geht man an die quantitative Bestimmung der aufgefundenen Bestandtheile. Leider besitzen wir jedoch noch nicht für alle vorkommenden Körper einfache und sichere Methoden, daher wir uns mit der Bestimmung der hauptsächlichsten normalen wie abnormen begnügen müssen.

1. Bestimmung der in einer gewissen Zeit gelassenen Harnmenge. § 35.

Man bestimmt entweder je nach dem beabsichtigten Zweck den Harn von 24 Stunden oder einer kürzeren Zeit. Angabe der Menge in Cubik-Centimetern. § 35.

2. Bestimmung des spec. Gewichts. § 36.

In den meisten Fällen kann die Bestimmung des spec. Gew. mit dem Urometer ausgeführt werden. § 36. 1. Handelt es sich aber um grössere Genauigkeit, so wählt man die Methode durch Wägung. § 36. 2.

Die Angabe des gefundenen spec. Gew. wird vervollständigt durch gleichzeitige Angabe der Temperatur des Harns.

Digitized by Google

3. Bestimmung des Wassers und der Gesammtmenge der aufgelösten Stoffe. § 37.

10—15 CC. Harn werden genau nach § 37 in einem gewogenen Porzellantiegel im Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Luftbade bei 110° so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Nach Abzug des Tiegelgewichts bekommt man die Menge der aufgelöst gewesenen Körper, und subtrahirt man diese von dem Gewicht der genommenen Harnmenge, so ergiebt sich der Wassergehalt des Harns.

4. Bestimmung der feuerbeständigen Salze. § 38.

Den nach 3 erhaltenen Rückstand mischt man mit 1—2 Grm. genau gewogenen Platinschwamms und erhitzt so lange gelinde, bis die organischen Massen vollkommen verbrannt sind, und der Rückstand eine hellgraue Farbe angenommen hat. § 38. 2. Nach Abzug des Tiegels und des zugesetzten Platins bekommt man den Gehalt des Harns an feuerbeständigen Salzen.

Will man die Menge der in Wasser löslichen von den unlöslichen getrennt bestimmen, so erhitzt man den platinhaltigen Rückstand mit Wasser zum Kochen, filtrirt ab, wäscht aus, verdampft den wässerigen Auszug in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glüht gelinde und wägt. Das erhaltene Gewicht der in Wasser löslichen Salze von der Gesammtmenge der gefundenen feuerbeständigen Körper subtrahirt, giebt als Differenz den Gehalt der in Wasser unlöslichen.

5. Bestimmung des Farbstoffs nach *Vogel*.

Man führt dieselbe genau nach § 39 aus.

6. Bestimmung des Kochsalzes und Harnstoffs.

A. *Der Harn enthält kein Albumin.*

Man vermischt 50 CC. Harn mit 25 CC. der kalt gesättigten Lösung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt, §. 43. B. 4 und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht angefeuchtetes Filter ab.

Das erhaltene Filtrat theilt man in zwei Theile.

a) Einen Theil macht man mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach sauer, misst mit einer Pipette 15 CC. ab, entsprechend 10 CC. Harn und versetzt so lange tropfenweise aus einer *Mohr*'schen Pipette mit der titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis eine weisse deutliche Trübung bleibend entstanden ist. — Jeder bis zu diesem Punct verbrauchte CC. der Quecksilberlösung entspricht 10 Milligrm. Kochsalz oder 6,056 Milligrm. Chlor. — Princip, Bereitung der Lösungen etc. s. § 43.

b) Den zweiten Theil des Filtrats macht man nicht sauer, misst ebenfalls mit einer Pipette 15 CC. ab, = 10 CC. Harn und bestimmt darin den Harnstoff mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. § 45. Dieselbe wird aus einer

Digitized by Google

Pipette so lange zugesetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf einem Uhrglase mit kohlensaurem Natron gesättigt, eine deutlich gelbe Färbung giebt. Bleibt die Mischung hierbei weiss, so ist noch unverbundener Harnstoff zugegen, und der Zusatz der Quecksilberlösung muss vermehrt werden. — Durch einen zweiten neuen Versuch controlirt man das Resultat des ersten; jeder CC. der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 10 Milligrm. Harnstoff.

Princip, Bereitung der Lösungen etc. s. § 45.

Correcturen.

aa. *Der Harn enthält mehr als 2 pCt. Harnstoff.*
Hat man auf 15 CC. der Harnmischung über 30 CC. der Quecksilberlösung verbraucht, so setzt man vor der Prüfung mit kohlensaurem Natron der Mischung die Hälfte der mehr als 30 CC. verbrauchten CC. Quecksilberlösung Wasser zu. § 45. D. 1.

bb. *Der Harn enthält weniger als 2 pCt. Harnstoff.*
Hat man auf 15 CC. der Harnmischung weniger als 30 CC. der Quecksilbermischung gebraucht, so zieht man für je 5 CC., die man unter 30 CC. bedurfte, 0,1 CC. ab und berechnet den Rest auf Harnstoff. § 45. D. 2.

cc. *Der Harn enthält 1—1½ pCt. Kochsalz.*

α) Man zieht von der Anzahl der verbrauchten CC. Quecksilberlösung 2 ab und berechnet den Rest auf Harnstoff. § 45. D. 3.

β) Handelt es sich aber um absolut genaue Resultate, so muss das Chlor zuvor durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entfernt werden. Im Filtrat bestimmt man darauf, mit Berücksichtigung der durch die Silberlösung entstandenen Verdünnung (bb) den Harnstoff durch die Quecksilberlösung wie gewöhnlich. § 45. D. 3.

B. *Der Harn enthält Albumin.*

Man coagulirt das Albumin in einer bestimmten Menge durch Aufkochen, filtrirt, wäscht das Coagulum aus, vereinigt Filtrat und Waschwasser und bestimmt das Kochsalz und den Harnstoff, nach Ausfällung der Phosphorsäure mit Barytlösung, wie gewöhnlich. § 45. D. 4.

7. Bestimmung der Phosphorsäure. § 46.

a. *Bestimmung der Gesammtmenge.*
50 CC. Harn versetzt man mit 10 CC. saurer essigsaurer Natronlösung und bestimmt darauf die Phosphorsäure mit einer titrirten Lösung von Eisenchlorid. Während des Zusetzens prüft man häufig, indem man einen Tropfen der Mischung auf ein zusammengelegtes Stückchen Filtrirpapier bringt, und dieses mit dem Glasstab gegen ein auf einer weissen Unterlage liegendes

Digitized by Google

Papier, das mit einer Ferrocyankaliumlösung getränkt ist, drückt; entsteht nach einigen Secunden ein blauer Fleck, so ist der Versuch beendigt. — Jeder CC. der verbrauchten Eisenlösung entspricht 10 Milligrm. Phosphorsäure. § 46. C. a.

b. *Bestimmung der an Alkalien gebundenen Phosphorsäure.*

50 CC. Harn macht man mit Ammoniak alkalisch, filtrirt die Erdphosphate ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt in dem gesammten Filtrat, nach Zusatz von 10 CC. der essigsauren Natronlösung die Phosphorsäure wie in a.

Jeder CC. der verbrauchten Eisenlösung zeigt 10 Milligrm. Phosphorsäure an, die an Alkalien gebunden war. Die hier gefundene Menge von der zuerst bestimmten Gesammtquantität subtrahirt giebt als Differenz die an Erden gebundene Phosphorsäure. § 46. C. b.

8. Bestimmung der freien Säure. § 47.

50 CC. Harn versetzt man so lange tropfenweise mit einer auf reine Oxalsäure titrirten Aetznatronlauge, bis die saure Reaction vollkommen verschwunden ist, und ein Tropfen, auf Lacmuspapier gebracht, weder das blaue röthet noch das rothe bläuet. — Jeder CC. der verbrauchten Natronlauge entspricht 10 Milligrm. Oxalsäure.

9. Bestimmung der Schwefelsäure. § 48.

50 CC. Harn erhitzt man nach Zusatz von 20—30 Tropfen Salzsäure zum Sieden und setzt so lange tropfenweise eine titrirte Chlorbaryumlösung zu, von der jeder CC. 10 Milligrm. Schwefelsäure anzeigt, bis in einer abfiltrirten Probe ein Ueberschuss von Baryt durch schwefelsaures Kali angezeigt wird. — Haben wir bis zu diesem Punct 7 CC. verbraucht, bei 6 CC. aber noch keine Reaction mit schwefelsaurem Kali bekommen, so liegt der wahre Gehalt zwischen 6 und 7 CC. Zu einer neuen Quantität setzt man nun sogleich 6 CC. der ersten Chlorbaryumlösung, erhitzt zum Kochen und führt die Bestimmung genau nach § 48 mit einer Barytlösung, von der jeder CC. nur 1 Milligrm. Schwefelsäure entspricht, zu Ende.

10. Bestimmung des Zuckers. § 49.

Zu dieser Bestimmung muss der Harn so verdünnt werden, dass er höchstens 1% Zucker enthält. Man misst darauf 10 CC. der titrirten Kupferlösung ab, verdünnt mit 40 CC. Wasser und setzt so lange von dem verdünnten Harn zu, bis alles Kupfer gerade reducirt ist, und eine filtrirte Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff keine Trübung mehr erleidet.

Das bis zur vollständigen Reduction verbrauchte Volum des Harns enthält genau 50 Milligrm. Harnzucker. Haben wir nun den Harn vor der Prüfung mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt, so müssen wir $20 \times 5 = 100$ dividiren durch die Anzahl der verbrauchten CC., um den Procentgehalt des Harns an Zucker zu bekommen. § 49. C.

Digitized by Google

Modification durch die Gegenwart des Albumins, siehe ebendaselbst § 49. C.

11. Bestimmung des Jods.
Man verfährt genau nach § 50.

12. Bestimmung des Eisens.
Man verfährt genau nach § 51.

13. Bestimmung der Harnsäure. § 52.

a) *Durch Ausfällen mit Salzsäure.*
100 CC. Harn versetzt man mit 10 Grm. Salzsäure, lässt 36—48 Stunden stehen, sammelt die ausgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt. § 52. A.

b) *Bestimmung im Harnrückstande.*
20 CC. Harn verdunstet man im Wasserbade bis zum Syrup, extrahirt mit Alkohol, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, filtrirt die Harnsäure auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, trocknet und wägt. § 52. B.

c) Modificationen durch die Gegenwart des Albumins s. § 52. C.

14. Bestimmung des Albumins. § 53.
50 CC. Harn erhitzt man in einem Kolben unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure zum Kochen, filtrirt das coagulirte Albumin auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, trocknet anhaltend bei 110—115° im Luftbade und wägt.

15. Bestimmung des Kalks und der Magnesia.
Man verfährt genau nach § 54.

16. Bestimmung des Kalis und Ammoniaks.
Man verfährt nach § 55.

17. Bestimmung des Fettes.
Man verfährt genau nach § 56.

18. Bestimmung der freien Kohlensäure.
Man verfährt nach § 57.

III. Practische Anleitung zur approximativen Schätzung.

§ 62.

Obgleich wir durch die verschiedenen Titrirmethoden in den Stand gesetzt sind, uns mit grosser Schnelligkeit sichere Auskunft über die vorhandene Quantität sehr vieler Harnbestandtheile zu geben, so können doch Fälle eintreten, in denen es einem practischen Arzte genügt, schnell zu entscheiden, ob ein fraglicher Harn mehr oder weniger von einem Bestandtheile enthält als ein zu einer anderen Zeit gelassener Urin. — Da es aber nicht nöthig ist, für jeden Harnbestandtheil eine specielle Anleitung zu seiner approximativen Schätzung zu geben, so mögen die zwei von *Benecke* benutzten Methoden als Anhaltspuncte für die anderen hier dienen.

Digitized by Google

(Benecke, „Zur Physiologie und Pathologie des phosphorsauren und oxalsauren Kalks." Göttingen, 1850.)

1. Schätzung der Erdphosphate nach Benecke.

Die Erdphosphate werden bekanntlich im Harn durch die freie Säure desselben in Auflösung gehalten und scheiden sich aus, sobald der Harn alkalisch wird. Sättigt man daher durch irgend ein Alkali die freie Säure des Harns, so wird man, sobald der Harn Erdphosphate enthält, ein Präcipitat bekommen. Je nach der aufgelösten Menge der phosphorsauren Erden wird nun entweder gar keine, oder nur eine sehr schwache Trübung, bald ein geringer, bald ein starker Niederschlag entstehen; Verschiedenheiten, die wohl characteristisch genug sind, um daraus einen approximativen Schluss auf die vorhandene Quantität machen zu können. Bedient man sich zu solchen Bestimmungen immer Gläschen von ein und demselben Durchmesser, und die bis zu einer Marke genau 15—20 CC. fassen, so lassen sich nach der grossen Anzahl von Versuchen, die *Benecke* anstellte, bald ziemlich bestimmte Grade der entstehenden Trübung oder des Niederschlags unterscheiden. Entwirft man sich nun zuerst für die entstehenden Trübungsgrade eine Scala, ermittelt man zweitens durch genaue Analysen die wirkliche, einer jeden Stufe der Scala entsprechende Menge, so sind alle Bedingungen zur Anstellung derartiger Versuche gegeben.

Zur Schätzung der Erdphosphate sind von *Benecke* sieben Trübungsgrade unterschieden, deren entsprechende Menge er nach der § 54. angegebenen Methode bestimmte.

Benecke bezeichnet mit

1. 0 einen Harn, der in einem Probegläschen gekocht und nach Zusatz von 5, 10—15 Tropfen einer Sodalösung (1 Th. Soda in 12 Th. Wasser) keine Trübung erkennen liess, sondern so klar blieb wie zuvor;

2. mit $^1/_2$ einen Harn, der bei derselben Behandlung eine leichte Opalescenz zeigte;

3. mit 1 einen Harn, der, auf gleiche Weise behandelt, eine starke Opalescenz, jedoch von der Art darbot, dass Gegenstände, welche sich hinter dem Gläschen befanden, wie z. B. die Rahmen und Leisten eines Fensters, noch erkannt werden konnten;

4. mit $1^1/_2$ einen Harn, welcher nach Zusatz der Sodalösung einen so starken Grad einer noch etwas opalescirenden Trübung zeigte, dass ein hinter dem Gläschen befindlicher Gegenstand kaum mehr erkannt werden konnte;

5. mit 2 einen Harn, der sofort stark getrübt wurde und nicht mehr opalescirte;

6. mit $2^1/_2$ einen Harn, der wenige Secunden nach dem Zusatz der Soda ein beträchtliches Präcipitat von Erdphosphaten lieferte;

7. mit 3 einen Harn, der sogleich ein starkes Präcipitat bildete;

8. mit 3—4 endlich einen Harn, der die grössten Quantitäten von Erdphosphaten sofort nach Zusatz der Soda ausschied.

Digitized by Google

Es ist leicht einzusehen, dass man bei häufiger Wiederholung derartiger Untersuchungen mit den verschiedenen Trübungsgraden bald so vertraut wird, dass man sie leicht in die Scala einzureihen weiss; treten jedoch Fälle ein, in denen die entstandenen Erscheinungen nicht passend mit einer der angegebenen Zahlen bezeichnet werden können, so wird man diese einfach mit $^1/_4$, $^3/_4$, $1\,^1/_4$, $1\,^1/_3$ etc. treffend genug andeuten.

Kommen alkalische Harne vor, so vertheilt man ein etwa schon vorhandenes Sediment von Erdphosphaten gleichmässig, kocht alsdann einen Theil des Harns und setzt nun, je nachdem die alkalische Reaction schwach oder stark ist, wenig oder gar keine Sodalösung zu. Enthält ein Harn aber Albumin, so coagulirt man dieses durch Kochen, filtrirt und prüft dann das Filtrat auf Phosphate.

Für die angeführte Scala hat *Benecke* durch genauere Analysen folgende entsprechende Werthe für eine Unze Harn gefunden.

Ein mit 0 bezeichneter Harn enthält nahezu					0,100—0,150	Gran	Erdphosphate	
„	„ $^1/_2$	„	„	„	„	0,250—0,300	„	„
„	„ 1	„	„	„	„	0,400—0,450	„	„
„	„ $1\,^1/_2$	„	„	„	„	0,550—0,600	„	„
„	„ 2	„	„	„	„	0,700—0,750	„	„
„	„ $2\,^1/_2$	„	„	„	„	0,850—0,900	„	„
„	„ 3	„	„	„	„	1,000—1,050	„	„
„	„ 3—4	„	„	„	„	1,000—1,300	„	„

Hieraus lässt sich nun leicht ungefähr berechnen, wie viel phosphorsaure Erden in 24 Stunden im Harn entleert werden.

2. *Schätzung des oxalsauren Kalks nach Benecke.*

Zur ungefähren quantitativen Bestimmung des oxalsauren Kalks hat *Benecke* sich einer ähnlichen Methode wie die vorhergehende bedient, die in der Kürze folgende ist: Um einen Harn auf oxalsauren Kalk zu prüfen, ist es nothwendig, jedesmal eine Portion des zu untersuchenden Harns in einem Probirgläschen 24 Stunden stehen zu lassen. Hat sich nach dieser Zeit in dem untern Theile des Gläschens ein Sediment gebildet, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und untersucht einen der letzten Tropfen unter dem Microscop. Diese Prüfung unterlasse man auch selbst dann nicht, wenn keine deutliche Trübung in der Probe zu bemerken ist. Findet sich hierbei zugleich ein Sediment von harnsauren Salzen, so erwärmt man den Tropfen auf dem Objectgläschen und bringt diese dadurch in Lösung, phosphorsauren Kalk jedoch entfernt man durch einen Tropfen Essigsäure, und nun wird der oxalsaure Kalk in den meisten Fällen allein zurückbleiben. Operirt man auf diese Weise und schüttet man immer nur einen Tropfen von dem zu untersuchenden Sedimente auf das Objectgläschen, bedeckt ferner den Tropfen mit einem dünnen Glasplättchen, so wird man alsbald im Stande sein, über die Quantität des vorhandenen oxalsauren Kalks zu entscheiden.

Digitized by Google

Der besseren Uebersicht wegen hat *Benecke* auch hier die verschiedenen Quantitäten mit Zahlen bezeichnet.

Ein mit 0 bezeichneter Harn enthält keinen						oxalsauren	Kalk.
„ „	½	„	„	„	äusserst wenig	„	„
„ „	1	„	„	„	wenig	„	„
„ „	1½	„	„	„	mässig viel	„	„
„ „	2	„	„	„	ziemlich viel	„	„
„ „	2½	„	„	„	viel	„	„
„ „	3	„	„	„	sehr viel	„	„
„ „	3—4	„	„	„	ausnehmend viel	„	„

Da, wie leicht einzusehen ist, ein Jeder sich derartige Scalen selbst entwerfen muss, so begnüge ich mich damit, diese beiden Methoden von *Benecke* angeführt zu haben, nach denen man sich leicht ähnliche für das Albumin, die Harnsäure, Schwefelsäure etc. einrichten kann.

Digitized by Google

Nachtrag.

Kalk und Magnesia.

Professor *Vogel* bedient sich zur quantitativen Bestimmung des Kalks und der Magnesia folgender Methode (Briefl. Mitth.): In zwei gleichen Quantitäten Harn (50 CC.) fällt man durch Ammoniak die phosphorsauren Erden, sammelt die Niederschläge auf zwei Filter, wäscht mit Wasser, dem man $^1/_4$ Volum Ammoniak zugesetzt hat, gründlich aus und bestimmt in der einen Menge die Phosphorsäure genau nach § 46.

Die andere Portion des Niederschlags wird darauf in Essigsäure gelöst und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Nachdem der Niederschlag von oxalsaurem Kalk auf einem Filter gesammelt und gründlich ausgewaschen ist, löst man ihn in einigen Tropfen Salzsäure und setzt der erwärmten Lösung so lange eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali zu, als noch Entfärbung eintritt.

Den Wirkungswerth der übermangansauren Kalilösung bestimmt man vor jeder Prüfung mit einer Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt.

Aus der so gefundenen Menge Oxalsäure berechnet sich nun leicht die entsprechende Quantität Kalk. Aus der Menge Kalk berechnet man die Quantität Phosphorsäure, mit welcher er in dem ersten Niederschlage verbunden ist, und subtrahiren wir darauf diese von der in dem ersten Niederschlage gefundenen Menge Phosphorsäure, so bleibt als Differenz die Phosphorsäure, welche mit Magnesia verbunden ist, woraus sich wieder leicht letztere berechnen lässt.

Ein Beispiel mag die Berechnung zeigen.

In je 50 CC. Harn werden mit Ammoniak die Erdphosphate gefällt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden in der einen Portion 15 CC. Eisenlösung, § 46., verbraucht; entsprechend 0,150 Grm. Phosphorsäure.

Der aus der essigsauren Auflösung der zweiten Portion gefällte oxalsaure Kalk erforderte, in Salzsäure gelöst, 14 CC. der übermangansauren

Digitized by Google

Kalilösung, von der jeder CC. 10 Milligr. Oxalsäure entspricht. Er enthielt also 0,140 Grm. Oxalsäure.

1 Aeq. Oxalsäure = 36 entspricht 1 Aeq. Kalk = 28.

0,140 Grm. Oxalsäure entsprechen also 0,1088 Grm. Kalk (36 : 28 = 0,140 : x).

3 Aeq. Kalk = 3 × 28 = 84 erfordern 1 Aeq. Phosphorsäure = 71,36. 0,1088 Grm. Kalk sind also in dem ersten Niederschlage mit 0,0924 Grm. Phosphorsäure verbunden (84 : 71,36 = 0,1088 : x).

Die Gesammtmenge der Phosphorsäure wurde zu 0,150 Grm. gefunden; hiervon die an Kalk gebundene subtrahirt, giebt

0,1500
— 0,0924

als Differenz 0,0576 Grm., welche an Magnesia gebunden ist.

2 Aeq. Magnesia = 40 erfordern 1 Aeq. Phosphorsäure = 71,36.

0,0576 Phosphorsäure sind also mit 0,0323 Grm. Magnesia verbunden (71,36 : 40 = 0,0576 : x).

In 50 CC. wurden also gefunden 0,1088 Grm. Kalk und 0,0323 Grm. Magnesia.

100 CC. enthalten demnach

Kalk	0,2176	Grm.
Magnesia	0,0646	„
Phosphorsäure	0,3000	„
Zusammen	0,5822	Grm. Erdphosphate.

Digitized by Google

Erklärung der Abbildungen.

(Aus Dr. *O. Funke's* physiologischem Atlas.)

Tafel I.

Fig. 1. Hippursäure, aus normalem menschlichen Harn dargestellt, aus Wasser umkrystallisirt.

Neben den gewöhnlichen Prismen bilden sich, besonders bei langsamer Ausscheidung der Hippursäure häufig Krystalle, welche denen des Tripelphosphats vollkommen ähnlich sind; solche sind im linken unteren Drittheil der Figur abgebildet.

Fig. 2. Harnsäure in verschiedenen Formen, theils durch Lösen und Wiederausscheiden chemisch reiner Harnsäure, theils durch Behandlung von Harnsedimenten aus harnsauren Salzen mit Säuren dargestellt, theils durch freiwillige Sedimentbildung aus Harn ausgeschieden.

Die mannichfachen Formen der Harnsäure, von den am häufigsten erscheinenden einfachen rhombischen Tafeln mit abgerundeten stumpfen Winkeln bis zu den seltneren Modificationen sind leicht aus der Figur herauszufinden. Die im linken oberen Theil der Figur gezeichneten Dumbbells, welche zuweilen auch in spontanen Harnsedimenten vorkommen, sind künstlich dargestellt. *Funke* hat dieselben jedesmal erhalten, wenn er chemisch reine Harnsäure in concentrirter Kalilauge löste und unter dem Microscop durch concentrirte Salzsäure ausschied.

Fig. 3. Harnsediment aus Harnsäure, harnsaurem Natron und oxalsaurem Kalk gebildet, aus dem Harn eines Typhusreconvalescenten.

Eine nicht zu selten vorkommende Formation der Harnsäurekrystalle in Sedimenten besteht in den abgebildeten grossen, dichten, zu zwei mit ihren Basen verbundenen Büscheln, welche aus unzähligen langen, schmalen, wetzsteinförmigen Krystallen zusammengesetzt sind, und in der Regel farblos erscheinen. Die schönen glänzenden, briefcouvertförmigen Krystalle sind oxalsaurer Kalk. Die kleinen rundlichen und eckigen dunklen Körnchen, die theils einzeln, theils in unregelmässigen Gruppen und Haufen zusammenliegen, bestehen aus harnsaurem Natron, welches im Harn immer in diesen Molecularformen erscheint. (Vergl. *Taf. II, Fig. 1 und 2.*)

Digitized by Google

Fig. 4. Harnsediment mit Epithelialcylindern und zahlreichen Epithelialzellen, aus der Harnblase eines Typhösen nach dem Tode mit dem Katheter entnommen.

Die abgebildeten cylindrischen Schläuche bestehen aus dem Epithelialüberzuge der Bellinischen Röhrchen, dessen rundliche, kernhaltige Zellen durch eine feinkörnige Molecularmasse deutlich sichtbar sind. Die freiliegenden keulenförmigen, geschwänzten, spindelförmigen, kernhaltigen Epithelialzellen stammen aus den Ureteren, Nieren-Becken und Kelchen.

Fig. 5. Harnsediment mit hyalinen schlauchförmigen Körpern, Blasenepithel und Schleimkörperchen, von einem mit acuter Miliartuberculose Behafteten.

Diese etwas seltner als die vorigen zu beobachtenden Harncylinder sind so hyalin und homogen, dass sie nur mit Mühe von der umgebenden Flüssigkeit unterschieden werden können. In dem gezeichneten Falle treten sie stellenweise deutlicher hervor durch die Anfüllung mit kleinen Körnchen von harnsaurem Natron; ihre Enden sind theilweise kolbig angeschwollen. Daneben zeigen sich rundliche, längliche oder polygonale, meist deutlich kernhaltige Pflasterepithelialzellen der Blasenwand und stark granulirte Schleimkörperchen.

Fig. 6. Harnsediment aus Faserstoffcylindern, Blut- und Eiterkörperchen und Epithelialzellen bestehend; eiweisshaltiger Harn eines Typhösen, bei welchem die Section eine bedeutende entzündliche Infiltration der Corticalsubstanz der Nieren ergab.

Die granulirten, aus einer anscheinend körnigen Molecularmasse gebildeten, cylindrischen Körper sind Faserstoffgerinnsel (croupöse Exsudate) aus den Bellinischen Röhren, deren Abguss sie darstellen. Einzelne enthalten Blut- und Eiterkörperchen eingeschlossen; es zeigen sich aber auch dieselben in ziemlicher Menge frei, die Blutkörperchen meist bläschenartig aufgeschwollen, zum Theil aber noch mit deutlich sichtbarer centraler Depression. Die bipolaren Epithelialzellen sind schon bei *Fig. 4* beschrieben.

Tafel II.

Fig. 1. Harnsediment von harnsaurem Natron, aus jumentösem Morgenharn eines Tuberculösen.

Der gewöhnliche weissliche, gelbliche oder ziegelfarbene Bodensatz, welcher sich aus concentrirtem, sauer reagirenden Harn (besonders bei fieberhaften Zuständen) beim Erkalten an der Luft absetzt, besteht constant fast ausschliesslich aus Natronurat, welches sich in Molecularkörnchen ausscheidet. Bei schneller Ausscheidung sind diese Körnchen sehr fein und meist in den gezeichneten moosartigen Gruppen zusammengelagert. Dazwischen zeigen sich, wenn der Harn einige Zeit gestanden (*Fig. 4*), einzelne Gährungspilzchen und (am rechten unteren Rand) zuweilen Blasenepithelialzellen, die meist stark granulirt und gerunzelt erscheinen.

Fig. 2. Harnsediment aus harnsaurem Natron, Phosphaten und Schleimgerinnsel bestehend, nach dreitägigem Stehen des Harns.

Das Natronurat ist in diesem Falle in weit grösseren dunkleren Körnchen und grösseren Haufen derselben ausgeschieden als im vorhergehenden. Die in der Mitte der Figur gezeichneten, gleichmässig granulirten membranartigen Gebilde sind Bruchstücke der aus amorphen phosphorsauren Erden bestehenden Häutchen,

Digitized by Google

mit welchen sich in der Zersetzung begriffener Harn an der Luft oft überzieht. Die schmäleren und breiteren gewundenen Streifen, welche aus reihenförmig geordneten äusserst feinen Pünctchen und Körnchen bestehen, sind Schleimgerinnsel, wie sie nicht selten in saurem Harn sich finden und leicht mit den oben betrachteten Harncylindern verwechselt werden können. Ausserdem finden sich auch hier Gährungspilzchen zum Theil in Reihen und Platten (wie am unteren Rand) und einzelne stark granulirte Schleimkörperchen.

Fig. 3. Harnsediment aus Tripelphosphaten und zahlreichen Schleimkörperchen bestehend, aus frisch entleertem, alkalisch reagirenden, trüben Harn eines mit Blasencatarrh Behafteten.

Die Krystalle der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia zeigen verschiedene Formen, sind aber auch ohne krystallographische oder chemische Analyse stets leicht zu erkennen. Die Schleimkörperchen sind ziemlich klein, stark contrahirt und granulirt, meist mit ihren Rändern zu grösseren panzerähnlichen Gruppen vereinigt.

Fig. 4. Harnsediment aus harnsaurem Natron, Harnsäure und Gährungspilzen bestehend, aus einem in saure Gährung beim Stehen übergegangenen Harn.

Jeder normale und fast jeder sauer reagirende krankhafte Harn unterliegt bei längerem Stehen der sauren Gährung. Unter Zunahme der sauern Reaction bilden sich in ihm die kleinen kernhaltigen Gährungspilzchen, welche sich durch Sprossenbildung vermehren und so einfache und verzweigte Reihen, wie sie dargestellt sind, bilden. Dabei scheiden sich aus dem in gewöhnlicher Form vorhandenen harnsauren Natron allmälig mehr und mehr die gelbgefärbten Harnsäurekrystalle in den gezeichneten einfachen Formen aus. Ausserdem kommen nicht selten kleine Octaëder von oxalsaurem Kalk (wie z. B. am oberen rechten Rand) zum Vorschein.

Fig. 5. Harnsäuresediment aus Tripelphosphatkrystallen und harnsaurem Ammoniak bestehend, aus einem in alkalische Gährung übergegangenen Harn (eines an den unteren Extremitäten in Folge eines Rückenmarksleidens Gelähmten).

Die gezeichneten Tripelphosphatkrystalle zeigen die gewöhnlichsten, in jedem zersetzten Harn auftretenden Formen. Das harnsaure Ammoniak scheidet sich Anfangs in Form feiner Molecüle aus, aus denen sich allmälig wachsende, dunkle, stark lichtbrechende, später mit feinen verschieden langen Nadelspitzchen wie Stechäpfel besetzte Kugeln entwickeln.

Fig. 6. Harnsediment von Tripelphosphatkrystallen und harnsaurem Ammoniak, aus einem durch sehr langes Stehen an der Luft völlig zersetzten Harn.

Die grossen schön ausgebildeten Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bedürfen keiner Erläuterung. Die grossen, aus kleinen keulenförmigen gebogenen Körperchen gebildeten drusenförmigen Conglomerate sind eine seltnere, bei sehr langsamer Bildung entstehende Form des harnsauren Ammoniaks.

Tafel III.

Fig. 1. Harnsediment aus Harnsäurekrystallen bestehend, aus dem Urin eines an *Rheumatismus acutus* leidenden (in der Menstruation befindlichen) Mädchens.

Digitized by Google

Neben den gelbbraun gefärbten rhombischen Tafeln, Fässern, Wetzsteinen etc. von Harnsäure, die meist in Gruppen und Drusen zusammenliegen, und die gewöhnlichen Formen des so häufig in Gestalt eines goldglänzenden körnigen Sandes erscheinenden Harnsediments darstellen, zeigen sich zahlreiche deutlich gelb gefärbte, bläschenförmig aufgeblähte Blutkörperchen von sehr verschiedener Grösse.

Fig. 2. Menschliche Blutkörperchen, mit Wasser behandelt.

Die allmälige Umwandlung der Blutzellen durch Wasser ist in der Figur am linken Rande beginnend, nach rechts zunehmend, dargestellt. Die erste Folge der Wassereinwirkung ist, dass sich die Zellen aufblähen, mehr linsenförmig und endlich sphärisch werden, indem sich die centrale Depression ausgleicht und endlich vorwölbt, damit ist nothwendig eine Verjüngung des Querdurchmessers der Scheiben verbunden. Sie erscheinen daher kleiner, der Schatten in der Mitte erblasst und verschwindet, um so mehr tritt am Rande ein Kugelschatten hervor; bei den wenigen auf dem Rande liegenden Zellen zeigt sich deutlich die linsenförmige Gestalt. Bei weiterer Einwirkung werden die Zellen immer matter und blasser, immer schwieriger von der umgebenden Flüssigkeit zu unterscheiden, da ihr Inhalt durch Wasserimbibition ein gleiches Lichtbrechungsvermögen mit der äusseren Flüssigkeit erlangt; sie erscheinen nur noch wie äusserst zarte hyaline Bläschen und werden endlich ganz unsichtbar.

Setzt man alsdann eine concentrirte Lösung eines Mittelsalzes zu, so erscheinen sie wieder in den rechts abgebildeten verzerrten, eckigen und zackigen Formen.

Fig. 3. Eiterkörperchen.

Die untere Hälfte der Figur zeigt die normalen Eiterkörperchen als runde blasse, matt granulirte Bläschen von etwas verschiedener Grösse, von denen eine ziemliche Anzahl einen einfachen runden excentrischen Kern, einige aber auch einen mehrfach gespaltenen Kern durch die Hülle durchscheinen lassen. Wie die Figur zeigt, sind einzelne der cytoiden Körperchen sehr deutlich durch scharfe Linien contourirt, während andere nur matte, wie verwaschene Contouren zeigen. Die obere Hälfte der Figur zeigt die Einwirkung der Essigsäure auf die Eiterkörperchen. Sie blähen sich auf, ihre Oberfläche wird glatt und so hyalin, dass die Contouren bald gar nicht mehr zu unterscheiden sind; dafür werden die Kerne in verschiedener Zahl und Form sichtbar, theils einfache runde, längliche, biscuitförmige, hufeisenförmige, theils doppelte oder drei- und vierfache in den gezeichneten verschiedenen Formen und Gruppirungen, wie sie durch Spaltung der einfachen entstehen.

Fig. 4 bis 12. Farbentabelle des Harns nach Vogel.

Fig. 4 blassgelb.
„ 5 hellgelb.
„ 6 gelb.
„ 7 rothgelb.
„ 8 gelbroth.
Fig. 9 roth.
„ 10 braunroth.
„ 11 rothbraun.
„ 12 braunschwarz.

Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 1.

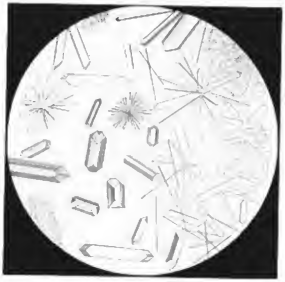


Fig. 2.

Fig. 3.

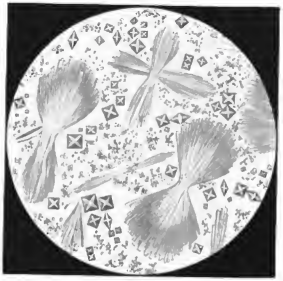


Fig. 4.

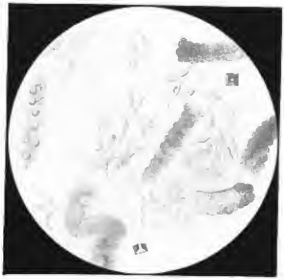
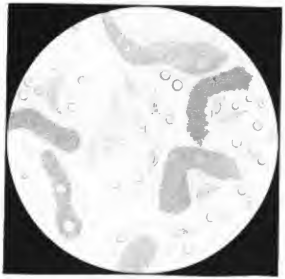


Fig. 5.

Fig. 6.



Kreidel & Niedner in Wiesbaden.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 1.

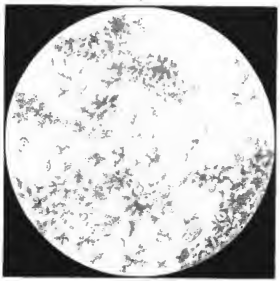


Fig. 2.

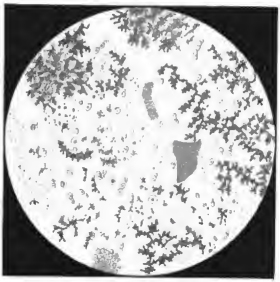


Fig. 3.

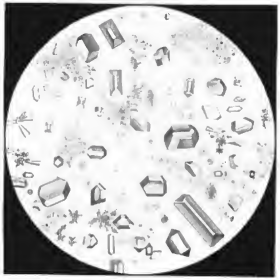


Fig. 4.

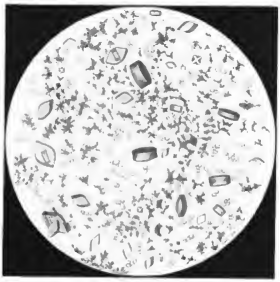
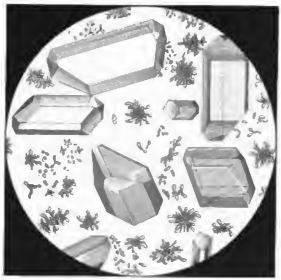


Fig. 5.

Fig. 6.

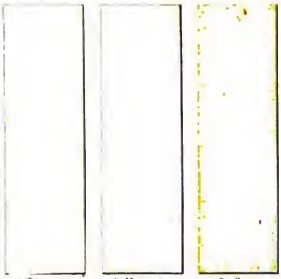


Kreidel & Niedner in Wiesbaden.

Digitized by Google

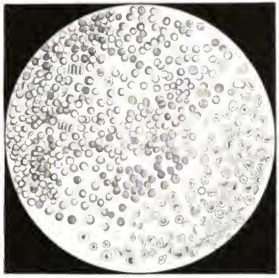
Digitized by Google

Fig. 1.



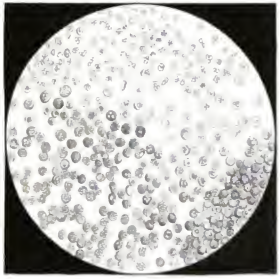
1. Blassgelb. 2. Hellgelb. 3. Gelb.

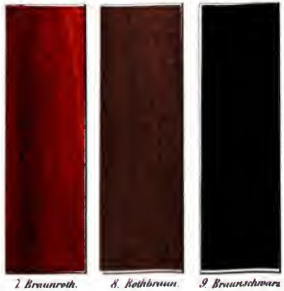
Fig. 2.



4. Rothgelb. 5. Gelbroth. 6. Roth.

Fig. 3.





7. Braunroth. 8. Rothbraun. 9. Braunschwarz.

Farbentabelle für den Urin.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN

ANALYSE DES HARNS.

ZUM GEBRAUCH

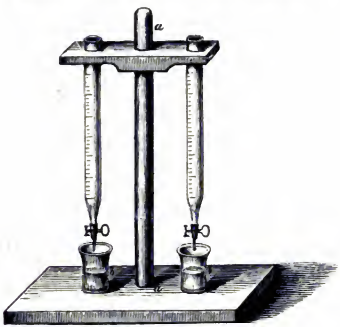
FÜR

MEDICINER UND PHARMACEUTEN,

BEARBEITET VON

CARL NEUBAUER,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.



BEVORWORTET VON

PROF. Dr. R. FRESENIUS.

MIT 3 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN
UND 20 HOLZSCHNITTEN VON GEORGE METZGER IN BRAUNSCHWEIG.

WIESBADEN:
VERLAG VON KREIDEL & NIEDNER.
1854.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google